

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 13. September 1930

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
G. TAMMANN und G. BANDEL-Göttingen: Die Wärmeausdehnung von B_2O_3 -, As_2O_3 -, HPO_3 - und Bleiglas und die Abhängigkeit ihres Volumens vom Erstarrungsdruck. Mit 11 Figuren im Text. (10. Juli 1930.)	129
E. WIDAWSKI und F. SAUERWALD-Breslau: Dichtemessungen bei hohen Temperaturen. X. Über die direkte Auftriebsmethode und die Dichte schmelzflüssiger Metalle, insbesondere von Eisenlegierungen bei Temperaturen bis 1600°. Mit 10 Figuren im Text. (8. Juli 1930.)	145
G. TAMMANN und R. KLEIN-Göttingen: Die Temperaturabhängigkeit einiger elastischer Eigenschaften im Erweichungsintervall der Gläser. Mit 17 Figuren im Text. (10. Juli 1930.)	161
BERNHARD NEUMANN und CARL KRÖGER-Breslau: Zur Bildung des Chlorkalks. Mit 1 Figur im Text. (6. Juli 1930.)	179
GUSTAV F. HÜTTIG und RUDOLF MYTYZEK-Prag: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXX. Zur Kenntnis des Systems Tl_2O_3/H_2O . Mit 2 Figuren im Text. (28. Juni 1930.)	187
G. TAMMANN und H. ELSNER v. GRONOW-Göttingen: Die spezifische Wärme, die Temperaturleitfähigkeit und die adiabatischen Temperaturänderungen im Erweichungsintervall der Gläser. Mit 12 Figuren im Text. (18. Juli 1930.)	193
A. K. BHATTACHARYA und N. R. DHAR-Allahabad: Photochemische Reaktionen zwischen Hydroxylammoniumchlorid und Jod und Hydraziniumchlorid und Jod. (25. Mai 1930.)	210
A. K. BHATTACHARYA und N. R. DHAR-Allahabad: Kinetik, Temperaturkoeffizient und Quantenausbeute einiger photochemischer Reaktionen. (25. Mai 1930.)	219
GUSTAV F. HÜTTIG und ANTON ARBES-Prag: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXXI. Das System Strontiumoxyd/Wasser. Mit 3 Figuren im Text. (30. Juli 1930.)	225
ERNST JÄNECKE u. ERICH RAHLFS-Oppau: Über das System $NH_4NO_3-H_2O$. Mit 6 Figuren im Text. (26. Juli 1930.)	237
G. TAMMANN und E. JENCKEL-Göttingen: Über die Änderung der Farbe durch Kaltbearbeitung. (25. Juli 1930.)	245
OTTO RUFF und RUDOLF KEIM-Breslau: Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlearten mit Fluor. I. Das Kohlenstoff-4-fluorid (Tetrafluormethan.) (30. Juli 1930.)	249

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- P. SALDAU: Spezielle Eigenschaften eutektischer und eutektoider Gemische in den binären Metallsystemen. (23. Juni 1930.)
- G. HÜTTIG und A. KÖNIG: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXXII. Das System Vanadinpentoxyd/Wasser. (22. August 1930.)
- G. HÜTTIG und A. KÖNIG: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXXIII. Das System Niobpentoxyd/Wasser. (22. August 1930.)
- G. HÜTTIG und A. KÖNIG: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXXIV. Das System Tantalpentoxyd/Wasser. (22. August 1930.)
- G. TAMMANN und W. OELSEN: Die Reaktionen beim Zusammenschmelzen von Glassätzen. (25. August 1930.)
- J. MEYER und W. FRANKE: Darstellung von Tellursäure. (29. August 1930.)
- W. GEILMANN und A. VOIGT: Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums I. Die Bestimmung löslicher Perrhenate mit Hilfe von Nitron. (1. September 1930.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags)

Die Wärmeausdehnung von B_2O_3 -, As_2O_3 -, HPO_3 - und Bleiglas und die Abhängigkeit ihres Volumens vom Erstarrungsdruck

Von G. TAMMANN und G. BANDEL

Mit 11 Figuren im Text

Auf den p, T -Linien von Selen-, Salicin- und Brucinglas sowie von Kolophonium treten deutliche Knicke auf, weil die Wärmeausdehnung der Gläser von einer bestimmten Temperatur an, die bei der Temperatur des Verlustes der Sprödigkeit liegt, stark zunimmt.¹⁾ Mit wachsendem Druck werden die Knicke zu höheren Temperaturen verschoben, was ganz besonders bei den im folgenden untersuchten Gläsern, B_2O_3 -, As_2O_3 -, HPO_3 - und Bleiglas zu beobachten ist. Es gibt also für jedes Glas eine p, T -Linie, auf der sich die Knicke verschieben, die auch auf den Isobaren anderer physikalischer Eigenschaften auftreten, wie der des Wärmeinhalts, des Brechungskoeffizienten und der Dielektrizitätskonstante.²⁾ Ob beim Überschreiten dieser p, T -Linien mit sinkender Temperatur auch die hochviskosen Flüssigkeiten spröde werden, ist experimentell schwer zu ermitteln. Da aber beim Druck $p = 1 \text{ kg/cm}^2$ die Sprungtemperatur t_g mit der Temperatur des Knicks auf den Isobaren der physikalischen Eigenschaften zusammenfällt, so liegt es nahe anzunehmen, daß auf den p, T -Linien dieser Knicke auch die den Glaszustand charakterisierende Sprödigkeit auftritt. Wenn die Viskosität auf einer isometrischen Linie einen unveränderlichen Wert hat³⁾, so wäre zu erwarten, daß die p, T -Linie der Knicke mit einer isometrischen Linie zusammenfällt, wenn auch die zweite Voraussetzung zutrifft, daß die Viskosität auf der p, T -Linie der Knicke einen unveränderlichen Wert hat. Zur Entscheidung dieser Frage liegen bisher noch keine Untersuchungen vor.

¹⁾ G. TAMMANN u. E. JELLINGHAUS, Ann. d. Phys. (5) 2 (1929), 264.

²⁾ G. TAMMANN, Glastechn. Ber. VII. Jahrg. H. 10, (1929), 445.

³⁾ O. FAUST, Z. f. phys. Chem. 86 (1914), 479.

Experimentelles

Bestimmt man den Druck in Abhängigkeit von der Temperatur eines von Quecksilber umgebenen Glases, das eingeschlossen ist in einen Stahlzylinder, der mit einem Manometer kommuniziert, so erhält man p, T -Linien, die sich nicht auf ein konstantes Volumen beziehen, die aber die Änderung der Wärmeausdehnung des Glases bei seiner Erweichungstemperatur deutlich erkennen lassen. Diese p, T -Linien bestehen in der Regel aus zwei fast geraden Stücken, die sich bei niedrigeren Drucken bei der Temperatur des Verschwindens der Sprödigkeit schneiden und daher die Abhängigkeit dieses Knicks vom Druck zu bestimmen gestatten. Außerdem kann bei dieser Versuchsanordnung die Zunahme der Dichte des Glases mit wachsendem Erstarrungsdruck bestimmt werden.

Fig. 1 gibt einen Querschnitt durch den Stahlzylinder, in dessen mittlerem Teil sich das Glas, umgeben von Quecksilber, befand. a und

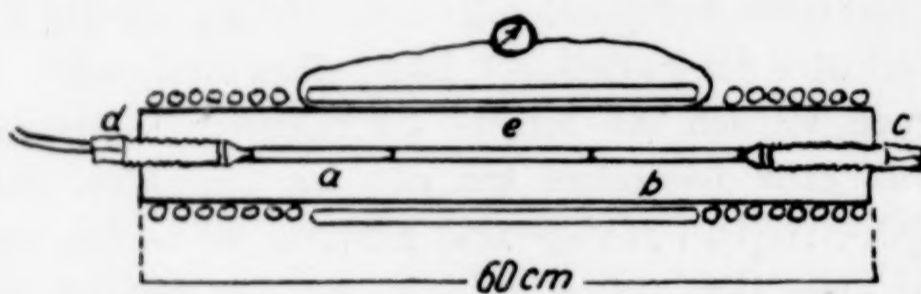


Fig. 1

b bezeichnen Stahlstäbe, deren Querschnitt 1 mm kleiner ist als der der Bohrung des Zylinders. Durch die Verschlußschraube d geht eine Bohrung, in die eine Stahlkapillare geschweißt ist. Ein Drahtofen läßt sich über das Stahlrohr schieben. Die Lötstelle eines Thermoelements ist bei e an die äußere Wandung des Stahlrohrs gepreßt und vor Strahlung des Ofens durch Asbest geschützt. Da schon bei etwa 300° die Stahlschrauben mit ihren Muttern vollständig verbacken würden, mußten sie deswegen durch um die Enden des Stahlrohrs gewickelte Bleiröhren, durch die Wasser floß, geschützt werden. Diese Anordnung bedingt leider ein Temperaturgefälle im Stahlrohr nach beiden Enden desselben. Das zu untersuchende Glas hat daher nicht an allen Stellen dieselbe Temperatur, sondern in ihm liegt ein Temperaturgefälle.

Aus den Angaben¹⁾ über die Isothermen des Quecksilbers zwischen 100° und 350° ergibt sich $(dp/dT)_v = 40 \text{ kg/cm}^2 \text{ pro } 1^{\circ}$. Bei einer Füllung des Stahlrohrs nur mit Quecksilber erhält man dagegen

¹⁾ P. W. BRIDGMAN, Proc. Am. Acad. 47 (1911), 347.

zwischen 100° und 350° ein dp/dT -Wert von 1 kg/cm^2 pro 1° . Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß erstens das Stahlrohr beim Erhitzen sich weitet, und zweitens darin, daß durch den bei der Ausdehnung des Quecksilbers wachsenden Druck das den Druck übertragende Öl und Quecksilber im U-Rohr und Manometer komprimiert werden.

Die p, T -Linien für die Quecksilberfüllung bestehen aus zwei geraden Stücken von 100 bis 240° und von 250 — 380° . Diese beiden Stücke sind schwach gegeneinander geneigt, und bei 240 — 250° ist das obere Stück gegen das untere um 6° parallel verschoben, wie das in Fig. 2 angedeutet ist.

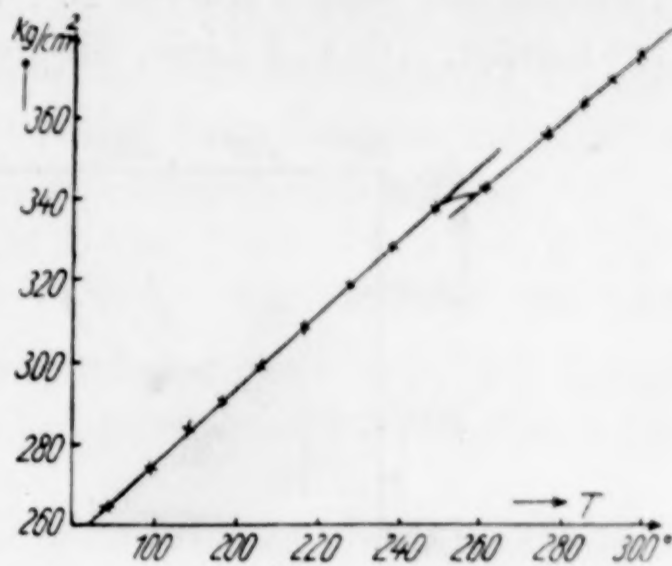


Fig. 2

Mit wachsendem Anfangsdruck wachsen die dp/dT -Werte an, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

p bei 100° in kg/cm^2	dp/dT von 100 — 240°	dp/dT von 250 — 380°
100	0,85	0,815
520	1,015	0,98
1021	1,11	0,99
1980	1,215	1,075

Wenn die isometrischen Linien des Quecksilbers gerade sind, dann muß die Abnahme der dp/dT -Werte über 250° und die geringe Verschiebung der p, T -Linien bei 250° auf einen Vorgang im Stahlrohr oder in den Stahlstäben zurückgeführt werden.

Das B_2O_3 -Glas

Die normalen p, T -Linien des B_2O_3

Wenn $10 \text{ cm}^3 B_2O_3$ im Stahlzylinder bis zum Weich- oder Flüssigwerden erhitzt, darauf abgekühlt werden, und dann eine p, T -Linie beim Erhitzen und beim Abkühlen aufgenommen wird, so liegen die beiden p, T -Linien nur um die Differenzen der Temperatur des B_2O_3 im Stahlzylinder und an der Außenwand bei der Erhitzung und bei der Abkühlung auseinander. Das Volumen ändert sich also mit dem Druck und der Temperatur in reversibler Weise. In Fig. 3, I sind drei

Paare solcher Erhitzungs- und Abkühlungskurven wiedergegeben. Diese Behauptung stützt sich auf die Erfahrung, daß mit abnehmender Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit die beiden p, T -Linien sich nähern. Bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $2^\circ/\text{min}$ ist die Differenz der beiden Kurven 20° , während sie bei $0,6^\circ/\text{min}$ nur noch 14° beträgt. Die p, T -Linie, die den Druck in Abhängigkeit von der

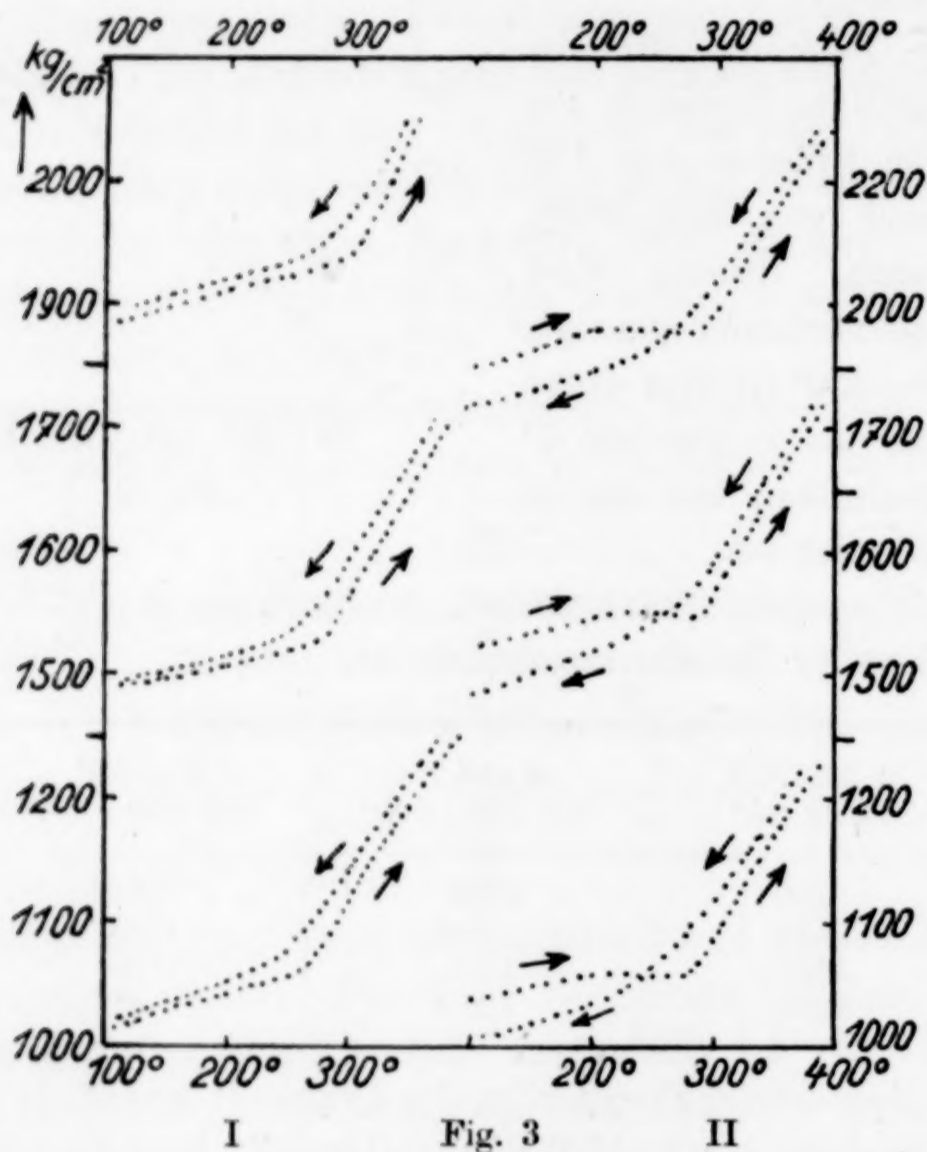


Fig. 3

Temperatur des B_2O_3 im Innern angeben würde, müßte in gleichen Abständen von den p, T -Linien bei der Erhitzung und Abkühlung in der Mitte der beiden verlaufen. Bei der Temperatur zwischen 230° und 280° ist die Differenz beider p, T -Linien am größten. Die Gründe hierfür sind darin zu suchen, daß im Erweichungsgebiet erstens die spezifische Wärme zunimmt und zweitens das Wärmeleitvermögen in diesem Intervall ein Minimum hat.

Auf der p, T -Linie beim Erhitzen tritt ein deutlicher Knick zwischen 250° und 280° auf. Die Temperatur dieses Knicks liegt bei kleineren Drucken bei 258° , während die Temperatur, bei der die ersten erzwungenen Sprünge auftreten, bei $245^\circ \pm 5^\circ$ liegt. Zieht man von der Knicktemperatur die halbe Temperaturdifferenz der p, T -

Linien beim Erhitzen und Abkühlen ab, so ergibt sich die wahre Temperatur des Knicks zu 248° . Sie fällt also innerhalb der Fehlergrenzen mit der Temperatur beginnender Sprödigkeit zusammen.

Um die Abhängigkeit der Temperatur des Knicks vom Druck zu bestimmen, ist zu beobachten, daß sie von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängt. Diese Abhängigkeit von der Erhitzungsgeschwindigkeit ist in der folgenden Tabelle angegeben. Die betreffenden p, T -Linien wurden in der Weise aufgenommen, daß beim Erhitzen von 100° an vom gleichen Druck, von 450 kg/cm^2 , ausgegangen wurde.

Erhitzungsgeschwindigkeit pro Minute in $^\circ$	0,25	0,5	1	2	3	4
Temperatur des Knicks in $^\circ$	250	250	262	266	274	283

Mit abnehmender Erhitzungsgeschwindigkeit sinkt die Temperatur des Knicks und bei geringen Erhitzungsgeschwindigkeiten nimmt sie einen bestimmten Endwert an.

Zur Aufnahme einer p, T -Linie beim Erhitzen und beim Abkühlen mit einer Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit von $2^\circ/\text{min}$ braucht man schon 6 Stunden, bei einer solchen von $0,5^\circ/\text{min}$ würde man 24 Stunden brauchen. Aus diesem Grunde sind die folgenden Bestimmungen der Abhängigkeit der Temperatur des Knicks vom Druck alle mit der Erhitzungsgeschwindigkeit von $2^\circ/\text{min}$ ausgeführt worden. In der folgenden Tabelle sind angegeben die Drucke und Temperaturen der Knicke auf den wahren p, T -Linien, die zwischen den Erhitzungs- und Abkühlungskurven liegen. Außerdem sind noch die Richtungen der Erhitzungskurven unterhalb $(dp/dT)_1$ und oberhalb des Knickpunktes $(dp/dT)_2$ angegeben.

p	165	493	1056	1520	2044	2455	3030
$t_{\text{gef.}}$	248	256	266	271	274	278	280
$t_{\text{ber.}}$	250	256	265	271	275	278	280
$(dp/dT)_1$	0,25	0,24	0,23	0,24	0,26	0,25	0,26
$(dp/dT)_2$	1,82	1,71	1,95	1,97			

Die Temperatur des Knicks $t_{\text{gef.}}$ wächst mit dem Druck an auf einer Kurve, die durch folgende Gleichung dargestellt wird:

$$t = 247 + 0,02 p - 3 \cdot 10^{-6} p^2$$

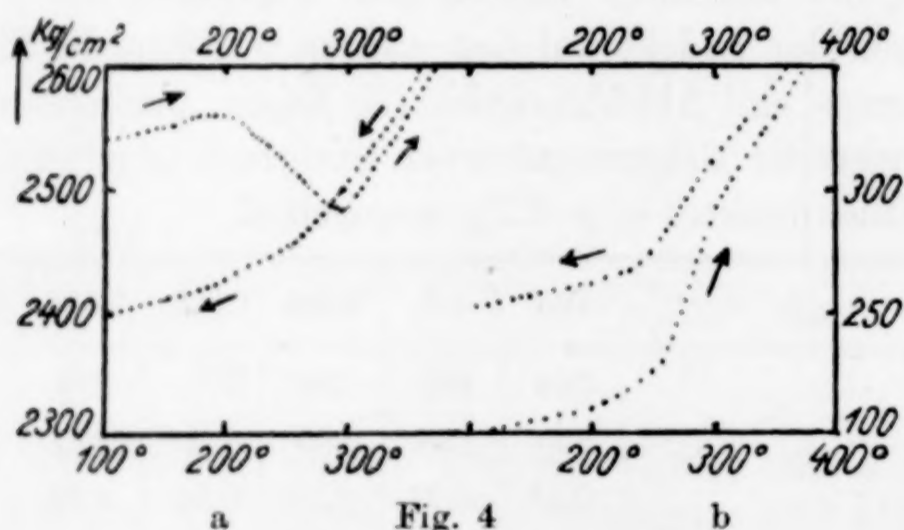
Die nach dieser Gleichung berechneten t -Werte sind in der Tabelle unter $t_{\text{ber.}}$ angegeben.

Die Richtungen der wahren p, T -Linie unterhalb und oberhalb des Knicks sind sehr verschieden, ändern sich aber innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung mit wachsendem Druck nicht.

**Die Form der p, T -Linien
nach Änderung des Drucks seit der letzten Erstarrung des B_2O_3 -Glases**

Erhöht man den Anfangsdruck um je 500 kg/cm^2 über den Druck, unter dem das Glas erstarrte, und bestimmt darauf eine p, T -Linie beim Erhitzen und Abkühlen, so findet man die Kurven II der Fig. 3. Die Erhitzungskurve ist dadurch ausgezeichnet, daß von 210 — 270° der Druck sich nicht ändert. Das Volumen des erweichenden Glases nimmt in diesem Gebiet mit wachsender Temperatur ab. Der darauf folgende schnellere Anstieg des Drucks mit wachsender Temperatur tritt bei etwas höherer Temperatur ein als bei den normalen p, T -Linien. Die Abkühlungskurve hat dieselbe Form wie die normalen Abkühlungskurven und schneidet infolgedessen die Erhitzungskurve. Die Drucke während der Abkühlung sind von etwa 250° an kleiner als auf der Erhitzungskurve. Das Volumen des Glases bei der Erstarrung unter um 500 kg/cm^2 gesteigertem Druck ist kleiner geworden als das ursprüngliche Volumen.

Vor Aufnahme der p, T -Linien der Fig. 4a war der Druck auf das unter 400 kg/cm^2 erstarrte B_2O_3 auf 2550 kg/cm^2 gesteigert worden. Entsprechend der stärkeren Druckerhöhung über den Druck der letzten Erstarrung des Glases sinkt auf der Erhitzungskurve der Druck von 200° an um 140 kg/cm^2 und beginnt erst von 300° an zu wachsen.



Das Volumen des Glases ist nach der Erstarrung bei dem erhöhten Druck bedeutend kleiner geworden, als es anfänglich war.

Erniedrigt man nach der Erstarrung des Glases bei 3000 kg/cm^2 den Druck auf 100 kg/cm^2 und nimmt dann eine p, T -Linie auf, Fig. 4b, so wächst auf der Erhitzungskurve der Druck zuerst wie auch sonst langsam an. Nachdem die Temperatur von 240° überschritten ist, beginnt ein abnorm starkes Ansteigen des Druckes, das über 300° in das normale Anwachsen übergeht. Die Abkühlungskurve hat wieder die normale Gestalt, liegt also in ihrem ganzen Verlauf ober-

halb der Erhitzungskurve. Das Volumen hat sich bei der Erstarrung unter kleinerem Druck bedeutend vergrößert. In folgender Tabelle sind für mehrere Paare von Erhitzungs- und Abkühlungskurven, vor deren Aufnahme beim Druck P der Druck nach der letzten Erstarrung um ΔP geändert wurde, die Druckdifferenzen bei 100° , Δp , angegeben.

P	ΔP	Δp	$\Delta v_{\text{gef.}}$	$\Delta v_{\text{ber.}}$
600	+ 470	- 31	0,0085	(0,0174 \pm 0,0029)
1040	+ 460	- 30	0,0073	
1520	+ 500	- 35	0,0083	
170	-1780	+102	0,0335	(0,0336 \pm 0,0056)
150	-2830	+155	0,0498	(0,0424 \pm 0,0071)

Aus den Δp -Werten kann man die Volumenänderung Δv für eine Änderung des Erstarrungsdruckes berechnen nach der Gleichung:

$$\Delta v = \Delta p \cdot q \cdot \frac{ds}{dp}.$$

Hier bezeichnen ds/dp die Kolbenverschiebungen in Zentimeter für eine Drucksteigerung um 1 kg/cm² und q den Querschnitt des Kolbens 0,526 cm². Die auf diese Weise aus den Δp -Werten abgeleiteten Δv -Werte für 1 cm³ sind unter $\Delta v_{\text{gef.}}$ tabelliert.

Die Volumenänderung des B_2O_3 -Glasses ist früher¹⁾ nach einem Erstarrungsdruck von 5700 kg/cm² zu $6 \pm 1\%$ des Volumens nach Erstarrung unter gewöhnlichem Druck bestimmt worden. Die hieraus mittels der Formel:

$$\frac{\Delta v_1}{\Delta v_2} = \sqrt{\frac{p_1}{p_2}}$$

berechneten Volumenänderungen $\Delta v_{\text{ber.}}$ sind in der Tabelle hinter den gefundenen angegeben. Sie stimmen bei größeren Differenzen ΔP der Erstarrungsdrucke innerhalb der Fehlergrenzen mit den gefundenen überein.

Das As_2O_3 -Glas

Der Tripelpunkt des oktaedrischen As_2O_3 liegt bei 275° und 34,6 mm.²⁾ Die oktaedrischen Kristalle haben eine sehr kleine Kristallisationsgeschwindigkeit und lassen sich daher erheblich während des Schmelzens überhitzen. Das Glas erweicht bei etwa 200° und siedet als hochviskose Masse unter dem Druck einer Atmosphäre bei 465° .³⁾

¹⁾ G. TAMMANN u. E. JENKEL Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 416.

²⁾ E. RUSTHON u. E. DANIELS, Journ. of americ. chem. Soc. 38 (1916), 258.

³⁾ G. TAMMANN u. E. KALSING, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 83.

Bringt man möglichst viel fein gepulvertes oktaedrisches As_2O_3 (19 g) in einem Jenenser Glasröhrchen in den Stahlzylinder unter Quecksilber und erhitzt denselben mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 3—4°/min unter Beobachtung des Drucks im Stahlzylinder, so

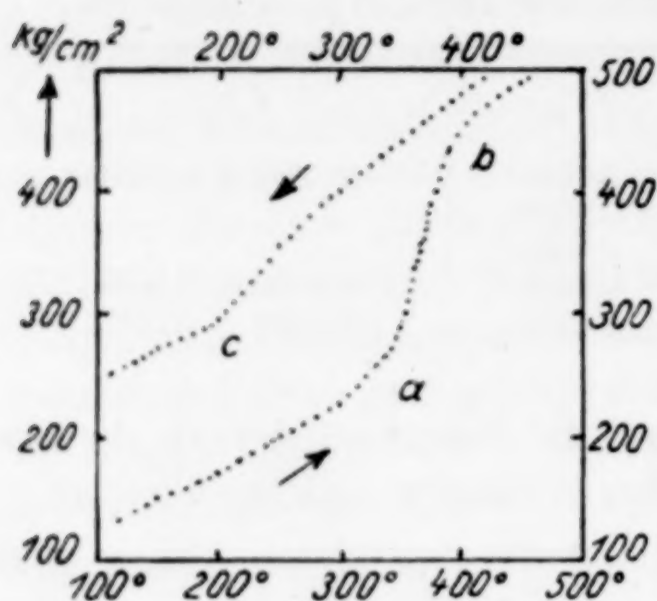


Fig. 5

erhält man die p, T -Linie der Fig. 5. Beim Punkt a bei 320° beginnt das Schmelzen der As_2O_3 -Kristalle und ist erst im Punkte b bei 400° beendet. Auf der Abkühlungskurve findet sich nur ein Knick bei 180° im Punkte c , also bei der Erweichungstemperatur. Bei der Abkühlung bleibt demnach bei dieser Abkühlungsgeschwindigkeit das As_2O_3 , zum größten Teil jedenfalls, glasig. Der Druck auf der

Abkühlungskurve ist um 95 kg/cm² höher als auf der Erhitzungskurve entsprechend der Volumenvergrößerung beim Schmelzen. Aus dieser Druckdifferenz ergibt sich eine Volumenvergrößerung $\Delta v = 0,023 \text{ cm}^3$ für 1 g oktaedrisches As_2O_3 , während früher¹⁾ $\Delta v = 0,026 \text{ cm}^3$ gefunden wurde.

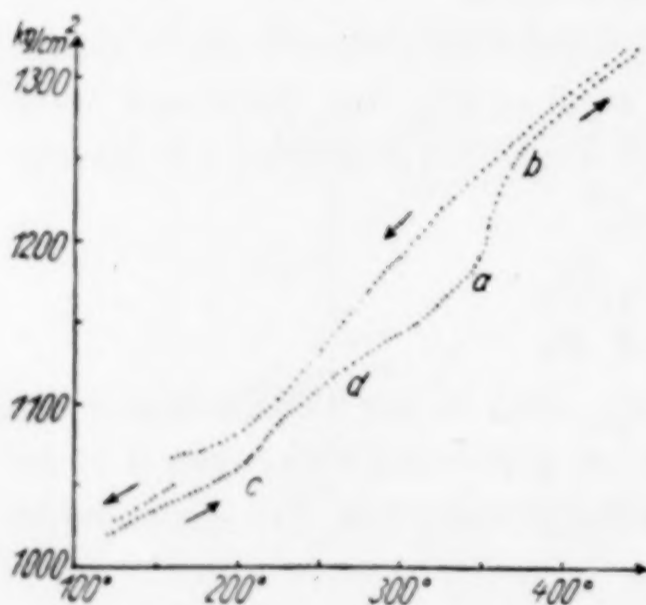


Fig. 6

Beim Wiedererhitzen des Glases (jetzt mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 2°/min) tritt nach der Erweichung des Glases (Fig. 6) bei c eine langsame Entglasung unter Volumenverkleinerung ein, was ein langsames Ansteigen des Drucks mit der Temperatur bei d

zur Folge hat. Dann beginnen in a , bei 330°, die entstandenen Kristalle unter Volumenvergrößerung zu schmelzen. Im Punkt b ist wieder alles geschmolzen. Bei der Abkühlung scheint zwischen 310° und 240° eine geringe Entglasung eingetreten zu sein, da die p, T -Linie hier etwas steiler abfällt. Der Knick c entspricht wieder dem Sprödewerden. Bei 164—183° tritt dann ein plötzlicher Abfall des Druckes ein. Hier

¹⁾ G. TAMMANN u. G. BÄTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 96.

entstehen im Glase Risse, weil das As_2O_3 -Glas teils am Jenenser Glasröhrchen, teils am Stahlzylinder festhaftet, wodurch bei der Abkühlung Spannungen auftreten. Dem Ausgleich der Zugspannungen entspricht die Druckabnahme. In der folgenden Tabelle sind für einige Anfangsdrucke die Temperaturen der Punkte *c*, *d* und *a* zusammengestellt:

kg/cm ²	Sprödigkeits- temperatur (<i>c</i>) ° C	Entglasung b. Erhitzen (<i>d</i>) ° C	Beginn der Schmelze (<i>a</i>) ° C	Spontane Sprünge ° C
124	—	—	300	—
114	—	225	—	—
136	186	260	320	—
492	206	260	328	165
998	204	260	340	164
1507	204	260	350	178
2020	—	—	350	176
100	196	240	320	164
175	—	—	324	183

Die Temperatur des Beginns der Sprödigkeit wächst mit wachsendem Druck etwas an. Etwas deutlicher wächst die Temperatur des Beginns des Schmelzens mit wachsendem Druck. Die Temperaturen, bei denen die spontanen Sprünge bei der Abkühlung auftreten, schwanken unregelmäßig zwischen 164° und 183°, wie das für diesen spontan eintretenden Vorgang zu erwarten ist.

Auch beim As_2O_3 -Glas nimmt das Volumen mit wachsendem Erstarrungsdruck ab. Erhitzt man unter 1900 kg/cm² erstarrtes Glas, nachdem man vorher den Druck auf 150 kg/cm² erniedrigt hat, so findet man, daß nach der Abkühlung unter 200 kg/cm² der Druck bei 100° um 65 kg/cm² höher ist als vor dem Erhitzen. Hieraus berechnet sich eine Volumenzunahme von 0,036 cm³ für 1 cm³ As_2O_3 .

Bleiglas

Ein Bleiglasstab von 9 mm Durchmesser und 14 cm Länge (11 cm³) wurde in den Stahlzylinder unter Quecksilber (5,5 cm³) gebracht und bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 3°/min der Druck in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

Bei kleinen Drucken wächst auf der Erhitzungskurve der Druck fast linear mit der Temperatur bis 460° an, um dann schneller zu wachsen (Fig. 7). Schon bei Anfangsdrucken von 500 kg/cm² sinkt der Druck mit steigender Temperatur zuerst wenig ab, bleibt dann von 200—400° fast unverändert, um dann wieder stärker anzusteigen. Beim Anfangsdruck von 1000 kg/cm² ist das Sinken des Drucks mit

wachsender Temperatur schon etwas deutlicher, es ist noch deutlicher beim Anfangsdruck von 1950 kg/cm². Auf den p, T -Linien zwischen 500 und 2000 kg/cm² finden sich zwischen 300° und 400° flache Minima, die mit wachsendem Druck deutlicher werden. Berücksichtigt man,

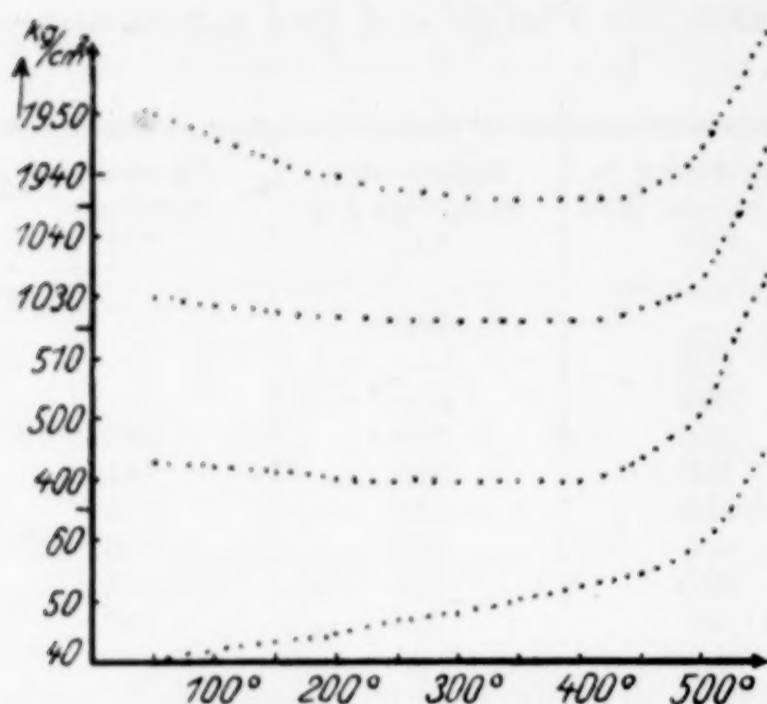


Fig. 7

daß außer 11 cm³ Bleiglas noch ein Teil der 5,5 cm³ Quecksilber, die sich im Stahlzylinder befinden, miterhitzt wurde, und daß beim Erhitzen des nur mit Quecksilber gefüllten Stahlzylinders eine sehr große Druckzunahme stattfindet (dp/dT ungefähr gleich 1), so folgt, daß der Bleiglasstab sich beim Erhitzen weniger stark ausdehnt als der Stahlzylinder.

In der folgenden Tabelle sind für verschiedene Anfangsdrücke die dp/dT -Werte für einige Temperaturintervalle angegeben, ferner die Temperatur t_w , bei denen die p, T -Linien wieder geradlinig werden:

kg/cm ²	$\frac{dp}{dT}$ 100—300°	$\frac{dp}{dT}$ 300—400°	$\frac{dp}{dT}$ 400— t_w	t_w °C	$\frac{dp}{dT}$ t oberhalb t_w
40	+0,035	+0,03	+0,01	460	+0,3
90	+0,055	+0,03	+0,05	460	—
500	-0,02	0,00	+0,02	480	+0,36
1030	-0,01	0,00	+0,06	490	+0,35
1950	-0,04	0,00	+0,06	590	+0,44

Die Temperaturen t_w , bei denen ein schnelleres Ansteigen des Drucks beginnt, werden mit wachsendem Druck zu höheren Temperaturen verschoben. Wesentlich aber ist es, daß der Knick auf den p, T -Linien bei niederen Anfangsdrücken bei 460° liegt, beim Bleiglas im Inneren des Stahlzylinders also um etwa 15° niedriger. Bei dieser Temperatur können in demselben Bleiglas bei gewöhnlichem Druck die ersten Sprünge erzeugt werden. Schmilzt man etwas Glas in einem Platintiegel und ritzt kräftig die Glasschicht mit einer Stahlspitze, so konnte das erste Auftreten von Sprüngen bei Temperaturen, die zwischen 430° und 460° liegen, beobachtet werden.

Bei B_2O_3 und bei anderen Stoffen bestanden die p, T -Linien aus einer gebrochenen Geraden mit einem Knick bei t_w . Dieser Knick ist auf den p, T -Linien des Bleiglasses stark abgerundet, weil durch die Vergrößerung des Innenvolumens beim Anwachsen der Temperatur aus den kälteren Endteilen des Stahlzylinders Quecksilber in die heißeren mittleren Teile gelangt.

Ferner ersieht man, daß die dp/dT -Werte oberhalb t_w mit wachsendem Druck zunehmen, wie das für die Richtung $(dp/dT)_v$ der isometrischen Linien von Flüssigkeiten allgemein zutrifft, während beim Glase unterhalb t_w die dp/dT -Werte mit wachsendem Druck abnehmen und schon bei Drucken um 500 kg/cm^2 durch 0 gehen.

Die p, T -Linien der Fig. 7 wurden, wie erwähnt, mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $3^\circ/\text{min}$ aufgenommen. Es wäre möglich,

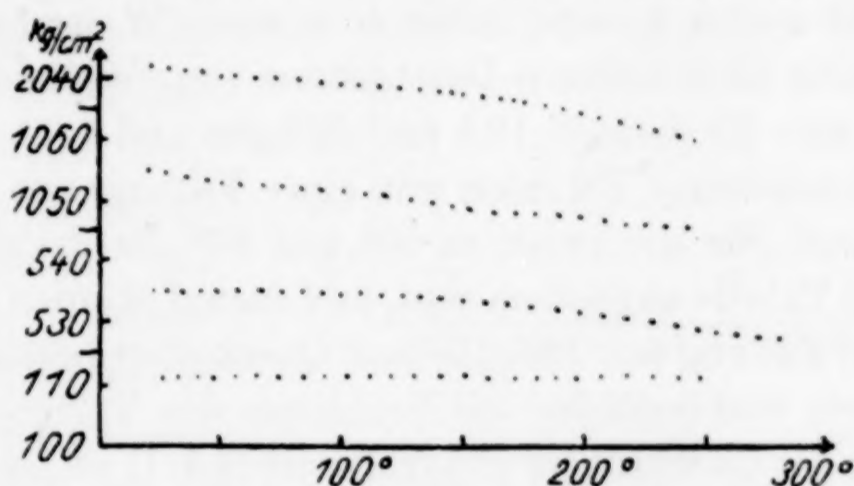


Fig. 8

daß bei so großer Erhitzungsgeschwindigkeit die Temperatur des mittleren Teils des Stahlzylinders dem des Bleiglasstabes sehr vorseilt und daß daher der Druck mit wachsender Temperatur etwas abfällt. Deshalb wurden auch noch p, T -Linien bestimmt bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $1^\circ/\text{min}$. Die Füllung des Stahlzylinders war hierbei folgende: $13,5 \text{ cm}^3$ Bleiglas und 3 cm^3 Quecksilber. In Fig. 8 sind diese p, T -Linien von 20 — 250° wiedergegeben (das Glas wurde nicht über t_w erhitzt). Die dp/dT -Werte sind in der Tabelle angegeben:

kg/cm^2	dp/dT (20 — 120°)	dp/dT (120 — 250°)
110	0,0	0,0
530	-0,01	-0,02
1050	-0,02	-0,04
2040	-0,04	-0,07

Die dp/dT -Werte bei der Erhitzungsgeschwindigkeit von $1^\circ/\text{min}$ weisen ebenfalls auf eine kleinere Ausdehnung des Bleiglasses als die des Stahlzylinders hin. Daher kann der Unterschied nicht darauf

zurückgeführt werden, daß die Temperatur des Stahlzylinders der des Bleiglasses vorauseilte.

Der Bleiglasstab vergrößert sein Volumen bei Temperaturerhöhung unter höheren Drucken jedenfalls weniger als der Innenraum des Stahlzylinders. Ob aber das Volumen des Bleiglasstabes bei erhöhten Drucken mit der Temperatur abnimmt, ist nicht sichergestellt. Wenn der Bleiglasstab auch bei höheren Drucken einen positiven Ausdehnungskoeffizienten haben sollte, so müßte mit wachsendem Druck die Ausdehnung des Stahlzylinders unter dem von innen nach außen wirkenden Druck schneller zunehmen als die des Bleiglasses mit wachsendem Druck, der von außen nach innen auf den Glasstab wirkt.

Es wurden noch p, T -Linien bestimmt mit einem anderen Stahlzylinder, der in seinem ganzen Umfange auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden konnte, indem er in einem Wasserbade erwärmt wurde. Er hatte einen äußeren Durchmesser von 6 cm und eine innere Weite von 2 cm. Er enthielt $19,5 \text{ cm}^3$ Bleiglas und $3\text{--}4 \text{ cm}^3$ Quecksilber. Zuvor wurden p, T -Linien mit einer Füllung nur mit Quecksilber bestimmt, für die zwischen 20° und 95° die dp/dT -Werte in der folgenden Tabelle angegeben sind, und darauf wurden die dp/dT -Werte für die Füllung mit Bleiglas und Quecksilber bestimmt. . Obwohl in diesem Stahlzylinder das Verhältnis des Volumens des Bleiglasses zu dem des Quecksilbers viel größer ist (5,5:1) als bei den vorigen Versuchen (2:1 und 4,5:1), ergaben sich nur positive dp/dT -Werte. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß hier das gesamte Quecksilber die Temperatur des Bleiglasses hatte, während bei den Versuchen, bei denen sich negative dp/dT -Werte ergaben, der größte Teil des Quecksilbers eine bedeutend tiefere Temperatur hatte als das Bleiglas.

bei $p =$	$d p/d T$ -Werte:		
	100	1000	2000 kg/cm^2
für $23 \pm 0,5 \text{ cm}^3 \text{ Hg}$	$1,89 \pm 0,03$	$2,32 \pm 0,02$	$2,70 \pm 0,08$
$19,5 \text{ cm}^3$ Bleiglas u. 3 bis			
4 $\text{cm}^3 \text{ Hg}$	$0,25 \pm 0,004$	$0,42 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,02$
1. 3 $\text{cm}^3 \text{ Hg}$	$0,246 \pm 0,004$	$0,302 \pm 0,003$	$0,353 \pm 0,012$
2. 4 $\text{cm}^3 \text{ Hg}$	$0,329 \pm 0,005$	$0,403 \pm 0,003$	$0,470 \pm 0,014$
1. } $19,5 \text{ cm}^3$ Bleiglas . . .	$0,004 \pm 0,008$	$+0,118 \pm 0,023$	$+0,107 \pm 0,032$
2. }	$-0,079 \pm 0,01$	$+0,017 \pm 0,023$	$-0,010 \pm 0,03$

Zieht man von den dp/dT -Werten der Füllung mit Bleiglas die für 3 und 4 cm^3 Quecksilber ab, so ergeben sich die dp/dT -Werte für das Bleiglas allein, die in der Tabelle in den letzten Reihen angegeben sind. Da die Quecksilbermenge, die neben dem Bleiglase den Stahlzylinder erfüllte, nicht genauer als auf $0,5 \text{ cm}^3$ angegeben werden kann,

so konnte auch nicht entschieden werden, ob die Ausdehnung des Bleiglasses kleiner oder größer als die dieses Stahlzylinders ist.

Aus obigen Bestimmungen kann nicht mit Sicherheit auf einen negativen Ausdehnungskoeffizienten des Bleiglasses bei höherem Druck geschlossen werden. Es liegt aber die Möglichkeit vor, daß bei niederen Drucken eine Volumenvergrößerung des Bleiglasses und bei höheren eine Volumenverkleinerung mit Temperaturerhöhung stattfindet, wie früher¹⁾ nach einer anderen Methode für Selen, Salicin und Brucin festgestellt wurde.

Auch beim Bleiglas nimmt das spezifische Volumen mit wachsendem Erstarungsdruck ab, wie aus den Erhitzungs- und Ab-

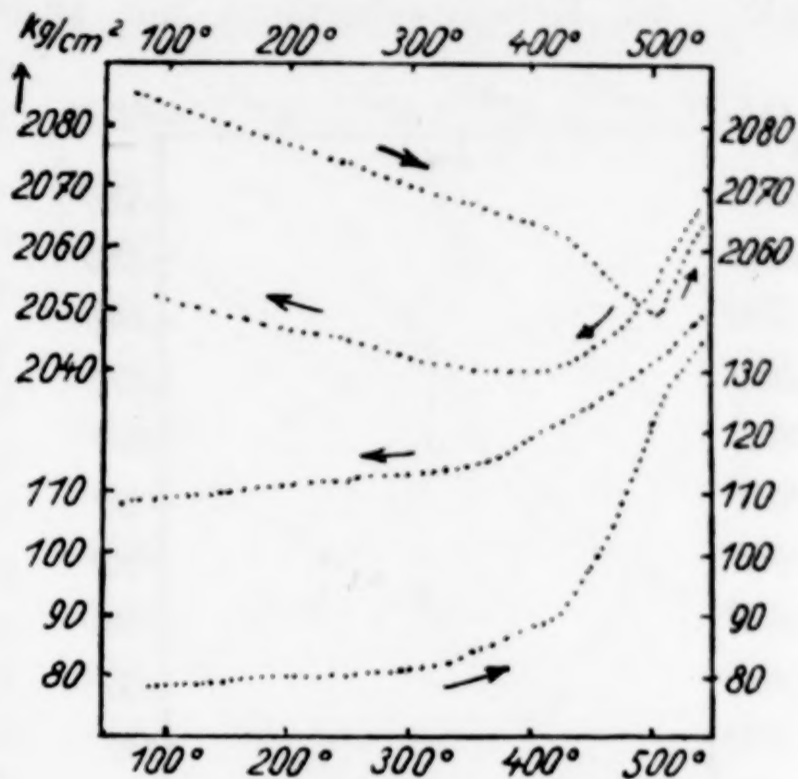


Fig. 9

kühlungskurven der Fig. 9 zu ersehen ist. Das unter einem Druck von 2000 kg/cm^2 erstarrte Bleiglas hat ein um $0,6\text{--}0,7\%$ kleineres Volumen als das unter einem Druck von 100 kg/cm^2 erstarrte Glas.

Metaphosphorsäuregläser

Die Gläser, die als Metaphosphorsäure bezeichnet werden, können einen Wassergehalt haben, der zwischen 12% und 7% schwankt. Der Formel HPO_3 entsprechen $11,25\%$ Wasser. Die 12% Wasser enthaltende Metaphosphorsäure ist bei 20° eine weiche fadenziehende Masse, die mit $10,5\%$ Wasser ist bei 20° schon ein hartes Glas.²⁾ Mit abnehmendem Wassergehalt wächst die Temperatur des Verlustes der Sprödigkeit.

Für zwei Metaphosphorsäuren mit verschiedenem Wassergehalt wurden p, T -Linien aufgenommen. Nach diesen Bestimmungen wurde der Wassergehalt durch Eindampfen ihrer Lösungen mit ausgeglühtem

¹⁾ G. TAMMANN u. JELLINGHAUS, Ann. d. Phys. (5), 2 (1929), 264.

²⁾ G. TAMMANN, Journ. prakt. Chem. 45 (1892), 428.

PbO und Glühen bestimmt. Für die beiden Metaphosphorsäuren ergab sich:

$\%$ Wasser	t_w
$9,9 \pm 0,2$	$85,5^\circ$
$12,4 \pm 0,3$	$33,5^\circ$

Nach den erwähnten früheren Bestimmungen des Wassergehalts sollte die Metaphosphorsäure mit $12,4\%$ Wasser bei 20° schon eine weiche fadenziehende Masse sein.

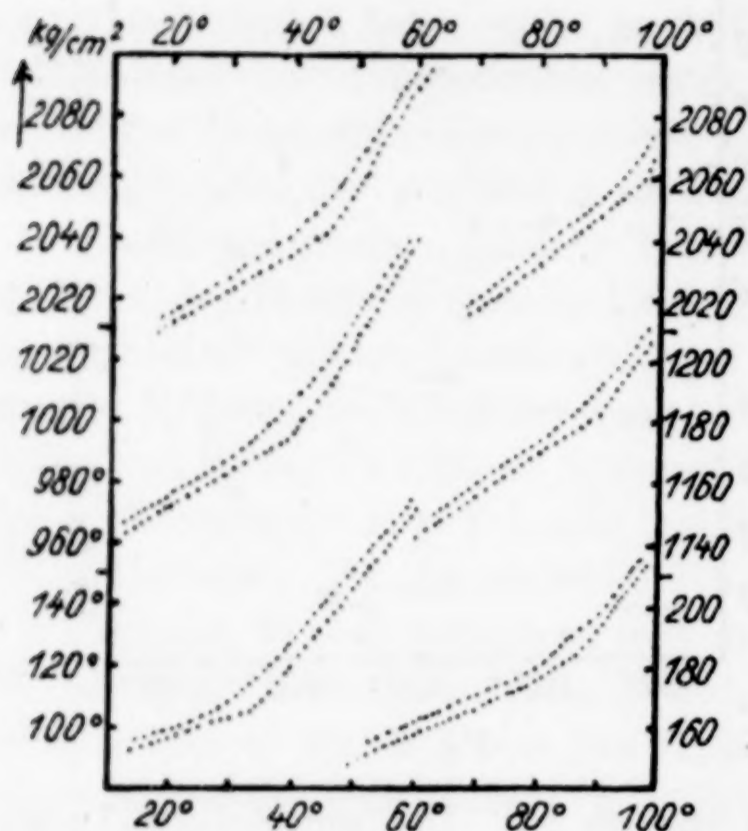


Fig. 10

Diese Gläser wurden erwärmt, bis sie ziemlich dünnflüssig waren, in dünnwandige Probiergläschen gefüllt und unter Quecksilber im Stahlzylinder im Wasserbade mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $1^\circ/\text{min}$ erhitzt. Beim Abkühlen lösten sich die Glaszylinder aus Metaphosphorsäure von der Wandung der Probiergläser, der Druck konnte also vom Quecksilber direkt auf das Metaphosphorsäureglas übertragen werden.

Die in Fig. 10 und in der Tabelle wiedergegebenen p, T -Linien wurden aufgenommen, nachdem das Glas zuvor über die Temperatur

12,4% Wasser

kg/cm ²	$\frac{dp}{dT}$ (15° bis t_w)	t_w in $^\circ$	$\frac{dp}{dT}$ (t_w bis 60°)
105	0,67	33,5	2,4
125	0,80	35	2,5
1045	1,01	40	3,15
2040	1,20	46,5	3,4
2920	1,36	51,5	3,7

9,9% Wasser

kg/cm ²	$\frac{dp}{dT}$ (50° bis t_w)	t_w in $^\circ$	$\frac{dp}{dT}$ (t_w bis 98°)
85	1,0	86	3
180	1,0	86	3,8
1180	1,3	91	3
2060	1,6	97	—

des Knicks auf den p, T -Linien erhitzt war, worauf das Volumen der Flüssigkeit im Apparat nicht mehr verändert wurde.

Auf den Erhitzungskurven tritt auch bei der Metaphosphorsäure wie beim B_2O_3 -Glas ein recht scharfer Knick auf, der auf den Abkühlungskurven wieder nicht so scharf ist. Die Temperaturen t_w der Knicke hängen bei der Metaphosphorsäure linear vom Druck ab. Es gilt für das Glas mit 12,4% Wasser die Gleichung: $t = 33,5 + 0,0062 \cdot p$, und für das Glas mit 9,9% Wasser: $t_w = 85,5 + 0,0053 \cdot p$.

Die Temperaturen, bei denen die ersten Sprünge in den Metaphosphorsäuregläsern auftraten, lagen bei ungefähr 30° und 80° , also ganz in der Nähe der für den Druck $p - 1$ extrapolierten t_w -Werte.

Das spezifische Volumen der Metaphosphorsäuren nimmt ebenfalls mit wachsendem Erstarrungs-

druck ab. In Fig. 11 beziehen sich die p, T -Linien a auf ein Glas, dessen letzter Erstarrungsdruck ungefähr 2050 kg/cm^2 betrug (Druck des Knicks). Beim Erhitzen wächst der Druck zwischen 30° und 40° stark an. Erhitzt man ein Glas, das bei 100 kg/cm^2 erstarrt war (b), unter einem Anfangsdruck von 2000 kg/cm^2 , so beginnt bei etwa 25° der Druck stark abzunehmen, das Volumen des erweichenden Glases nimmt mit wachsender Temperatur ab. Die folgende Tabelle ist ganz wie die bei dem B_2O_3 -Glase eingerichtet, und die Änderung des Volumens Δv für je 1 cm^3 des Glases nach der Erstarrung unter dem Druck P ist auf die gleiche Weise berechnet wie dort beschrieben.

12,4% Wasser:

P	ΔP	Δp	$\Delta v \text{ pro } 1 \text{ cm}^3$
135	-1905	+ 57	0,0109
2010	+1890	-101	0,0110

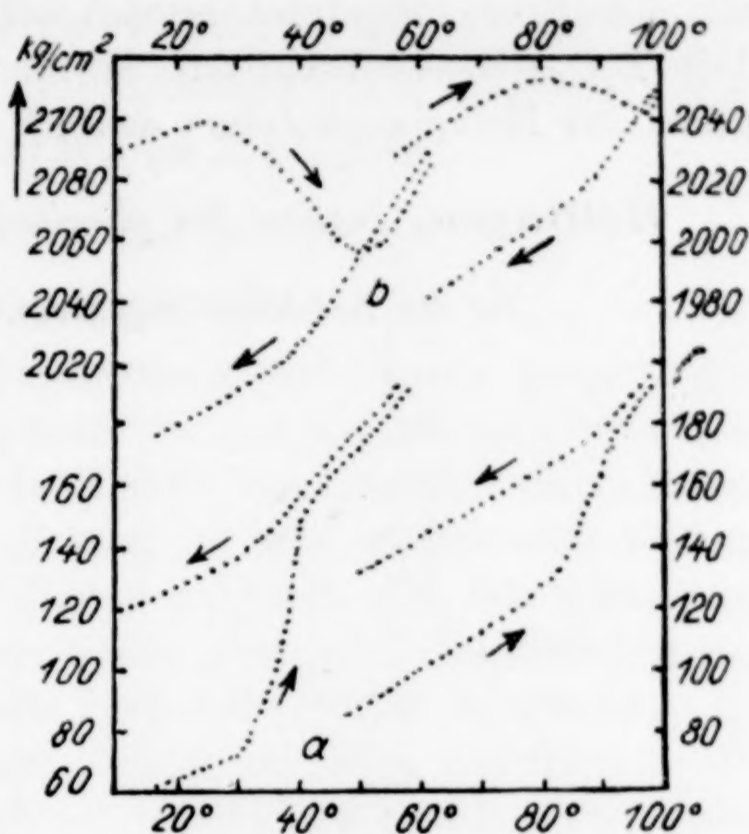


Fig. 11

9,9% Wasser

P	ΔP	Δp	Δv pro 1 cm ³
165	-1900	+42	0,0095
2020	+1925	-60	0,0080

Die prozentische Volumenänderung des Metaphosphorsäureglases mit dem Erstarrungsdruck beträgt nur ungefähr ein Drittel von der beim B₂O₃-Glase beobachteten. Sie nimmt mit abnehmendem Wassergehalt der Metaphosphorsäure deutlich ab.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1930.

Dichtemessungen bei hohen Temperaturen. X.**Über die direkte Auftriebsmethode und die Dichte
schmelzflüssiger Metalle, insbesondere von Eisenlegierungen
bei Temperaturen bis 1600°**

VON E. WIDAWSKI UND F. SAUERWALD

Mit 10 Figuren im Text

Bei unseren früheren Dichtemessungen¹⁾ wurde hauptsächlich eine Auftriebsmethode angewendet, die man als indirekte bezeichnen kann. Es wurde der Auftrieb der Metallmasse, die sich in einem kleinen Tiegel bekannten Volumens befand, in einer Salzschnmelze mit bekannter, vorher bestimmter Dichte ermittelt. Da sich jedoch nur wenig brauchbare Salzschnmelzen finden lassen, ist dadurch die Methode auf gewisse Temperaturbereiche beschränkt, wobei sie allerdings den Vorteil bietet, das Volumen des Metalles im festen und flüssigen Zustand mit gleichgroßer, erheblicher Genauigkeit bestimmen zu lassen. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen erschien es zweckmäßig, besonders für sehr hohe Temperaturen das direkte Verfahren der Auftriebsbestimmung für flüssige Metalle auszubilden, bei dem also der Auftrieb eines Senkkörpers in dem geschmolzenen Metall zu bestimmen ist. Diese Methode ist früher bereits von PASCAL²⁾, DAY³⁾, DESCH und SMITH⁴⁾ versucht worden, hat aber in vielen Fällen aus Gründen, die im folgenden genannt werden, keine richtigen Resultate geliefert.

Bei unseren früheren Arbeiten hatte sich herausgestellt, daß man unbedingt bei Auftriebsmethoden die Möglichkeit haben muß, das Gefäß, welches Schmelze und Senkkörper enthält, zu evakuieren, um an demselben haftende Gasblasen, sei es, daß die Schmelze Gas abgibt

¹⁾ SAUERWALD u. BORNEMANN, ALLENDORF, LANDSCHÜTZ, WECKER, KRAUSE, WIDAWSKI, Z. Metallkunde 14 (1922), 145, 254, 457; Z. anorg. u. allg. Chem. 135 (1924), 327; 149 (1925), 273; 153 (1926), 319; 155 (1926), 1; 181 (1929), 347.

²⁾ PASCAL, Rev. de Metallurgie 1914, S. 469.

³⁾ DAY, SOSMAN u. HOSTETTER, Jahrb. d. Mineralogie, Beilagenband 40 (1916), 119.

⁴⁾ DESCH u. SMITH, Journ. iron. a. steel inst. 119 (1929), 358.

oder Luft beim Eintauchen mitgerissen wird, zu entfernen. Diesem Grundsatz ist bei der Konstruktion der neuen Meßvorrichtung Rechnung getragen. Die Senkkörper müssen aus einem nichtmetallischen Stoff, der natürlich verhältnismäßig geringere Dichte aufweist, gefertigt werden, da Metalle im allgemeinen in der zu untersuchenden Schmelze löslich sind. Infolgedessen müssen die Senkkörper einen starren Stiel erhalten, damit sie eingetaucht werden können. Der Stiel muß einige Millimeter dick sein und es muß die am Stiel angreifende Oberflächenspannung bekannt sein, damit sie bei der Berechnung des Auftriebes berücksichtigt werden kann. Da wir die Oberflächenspannung der zu untersuchenden Metalle selbst bestimmt haben, entstand für uns dadurch keine Behinderung.¹⁾

Daß das direkte Auftriebsverfahren unter Berücksichtigung dieser Grundsätze richtig arbeitet, wurde zunächst unter Verwendung von Quarzsenkkörpern durch Messung einiger schon früher bestimmter Dichten bewiesen.

Für höhere Temperaturen müssen geeignete keramische Massen für die Fabrikation von Senkkörpern gefunden werden. Ihr Volumen in Abhängigkeit von der Temperatur muß bekannt sein. Da der Ausdehnungskoeffizient der als geeignet gefundenen Massen bis 1600° anderweitig nicht bestimmt ist, wurde vorläufig so verfahren, daß ihr Volumen bei diesen Temperaturen durch Bestimmung des Auftriebes in flüssigem Zinn gemessen wurde. Die Dichte des Zinns ist von SAUERWALD, BORNEMANN u. a. von 232° bis 1300° sehr genau absolut festgestellt worden, so daß auf seine Dichte bis 1600° gut extrapoliert werden kann. Infolgedessen ist aus dem Auftrieb in Zinn das Volumen der Senkkörper ebenfalls recht genau, mit einem kleineren Fehler als 1%, bis 1600° bestimmbar.²⁾

Meßvorrichtung³⁾

Aus den genannten Grundsätzen heraus entstand schließlich die in Fig. 1 gezeichnete Apparatur für die direkte Auftriebsmethode zur

¹⁾ SAUERWALD mit DRAHT, KRAUSE u. MICHALKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 154 (1926), 79; 162 (1927), 301; 181 (1929), 353.

²⁾ Sobald direkte Ausdehnungsmessungen an den keramischen Massen vorliegen, bezüglich derer uns die Herren EITEL und GERDIEN bereits in freundlicher Weise ihre Unterstützung zugesagt haben, wird es leicht möglich sein, unsere Resultate durch diese Messungen zu kontrollieren und eventuell zu korrigieren. Bei hochfeuerfestem Porzellan von HALDENWANGER fanden wir praktisch dieselbe Ausdehnung wie W. COHN (Z. techn. Phys. 1929)

³⁾ Vgl. eine kurze Mitteilung hierüber in den Berichten des Weltingenieurkongresses, Tokio 1929, Nr. 202.

Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten bei sehr hohen Temperaturen. Das flüssige Metall befindet sich in einem Tiegel bei *B*. Der Senkkörper ist bei *S* gezeichnet. Er ist in einem leichten Aluminiumrahmen *R* eingespannt, der unten an der Querstange *Q* ein Gewicht *G* trägt. Der Querrahmen *Q* ist seitlich verschiebbar, um den Senkkörper leicht in senkrechte Lage bringen zu können. Der Rahmen ist

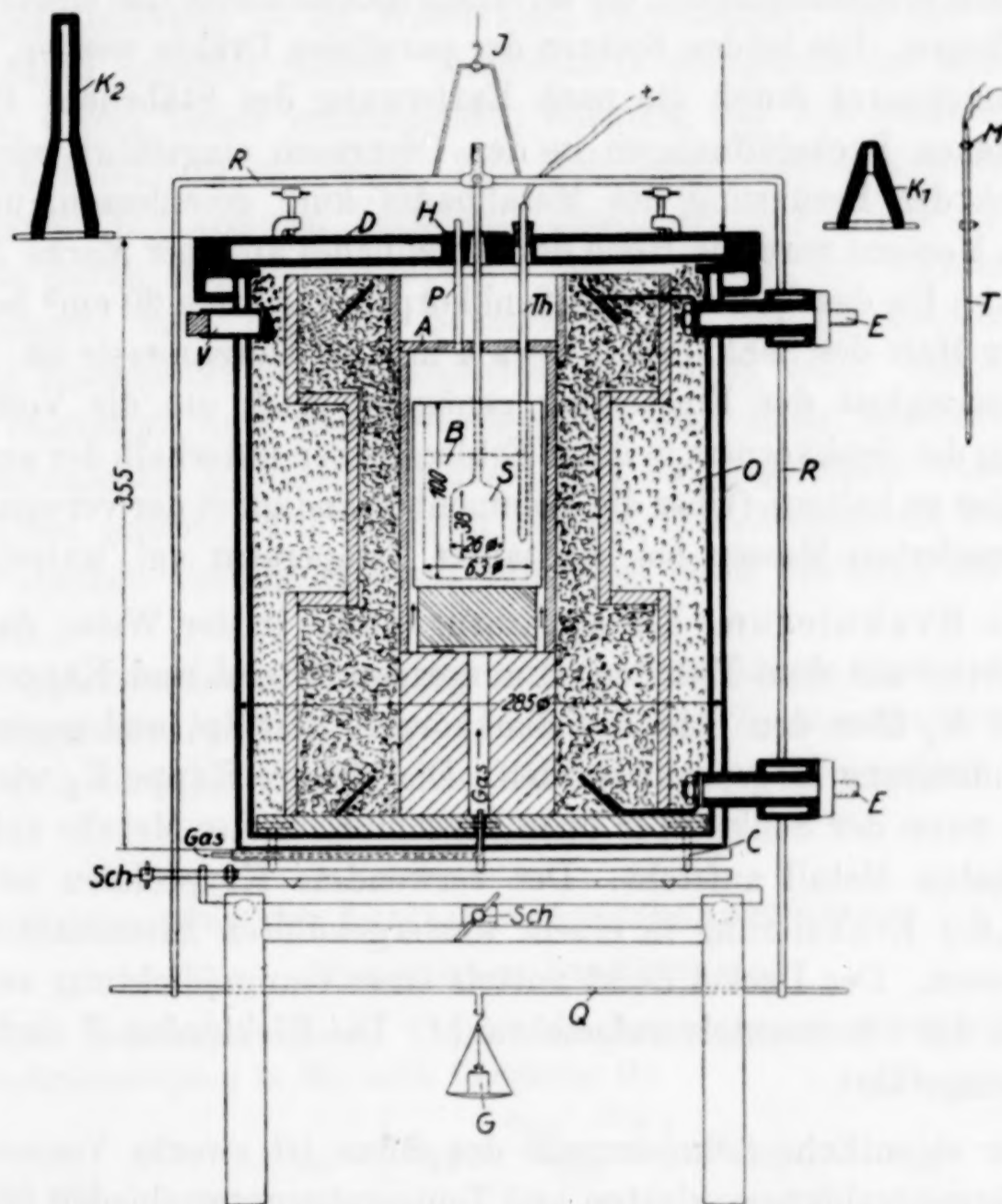


Fig. 1. Meßvorrichtung

bei *I* an der analytischen Wage aufgehängt. Diese Anordnung verlegt den Schwerpunkt des Systems, an dem der Auftrieb bestimmt wird, sehr tief nach unten, und infolge der unstarren Aufhängung bleibt der Senkkörper immer senkrecht hängen. Dies ist auch deshalb notwendig, weil die Öffnung im Ofenraum zur Vermeidung von Oxydation der Badoberfläche sehr eng gehalten werden muß. Das Volumen des Senkkörpers wird vor der Messung durch Bestimmung des Auftriebes in Quecksilber gemessen.

Es ist wesentlich, daß der Senkkörper bei der Messung der flüssigen Metalle in derselben Höhe eingetaucht wird, wie bei der Messung in Quecksilber, oder daß Differenzen berechnet werden können. Aus dem Grunde muß die Höhe des Metallbades bestimmt werden, was mit einer Genauigkeit von 0,5 mm mit Hilfe des elektrischen Tastapparates *T* geschehen kann. Derselbe besteht aus zwei nebeneinander laufenden Wolframdrähten, die an einem Akkumulator und einem Voltmeter liegen. Die beiden Spitzen der parallelen Drähte werden, wenn der Tastapparat durch die nach Entfernung des Stäbchens *P* freigewordenen Deckelöffnungen in den Ofenraum eingeführt wird, im Moment der Berührung des Metallbades kurz geschlossen, und in diesem Moment wird die Höhe des Metallbades an einer Marke *M* angemerkt. Da das Volumen des Senkkörpers meistens 20 cm³ beträgt und der Hals des Senkkörpers etwa 4 mm im Durchmesser ist, so ist die Genauigkeit der Einstellung genügend groß, um die Volumensmessung des Senkkörpers in ihren Fehlergrenzen unterhalb der anderen Meßfehler zu halten. (Über die Volumenbeständigkeit der verwendeten hochfeuerfesten Massen bei konstanter Temperatur vgl. unten).

Die Evakuierung der Apparatur erfolgt in der Weise, daß der Senkkörper aus dem Rahmen *R* ausgespannt wird und Kappen wie *K*₁ und *K*₂ über den Stiel des Senkkörpers gestülpt und gegen eine Gummidichtung *H* gepreßt werden. Die längere Kappe *K*₂ wird benötigt, wenn der Senkkörper beim Einschmelzen der Metalle auf dem noch festen Metall aufsteht. Der verwendete Kryptolofen ist zum Zweck der Evakuierung in einem wassergekühlten Eisenmantel eingeschlossen. Der Deckel *D* ist mittels einer Gummidichtung auf den Flansch des Ofenmantels aufgeschraubt. Die Elektroden *E* sind luftdicht eingeführt.

Der eigentliche Schmelzraum des Ofens ist zwecks Vermeidung von Wärmestrahlungsverlusten und Temperaturunterschieden im flüssigen Metall nach oben hin gegen den übrigen Ofenraum durch einen hochfeuerfesten Deckel *A* abgeschlossen, und auch im übrigen gut isoliert. Zu starke Wärmeübergänge in das Kühlwasser des Mantels sind durch Einlagerung einer Schicht *O* aus Schamottekörnern zwischen Heizsäule und Ofenmantel vermieden.

Von den übrigen Einrichtungen sei noch erwähnt die Temperaturenmessung mittels des Thermoelements *Th* und die Anordnung des ganzen Ofens auf zwei senkrecht zueinander verschiebbaren Schlitten *Sch*, welche es leicht ermöglichen, den Ofen so einzustellen,

daß der Stiel des Senkkörpers nicht an die Wandungen der beiden Deckelöffnungen anstößt.

Besondere Aufmerksamkeit ist der Wahl einer geeigneten Gasatmosphäre im Ofen zu schenken. Wenn nicht evakuiert ist, wird die Oxydation der Metalle dadurch verhindert, daß von unten her Gas in den Schmelzraum eingeleitet wird. Bei Metallen — wie Sn, Cu und ähnlichen — ist Wasserstoff verwendbar. Bei der Messung von Stahl scheidet jedoch Wasserstoff, wenigstens im reinen Zustand, wegen seiner entkohlenden Wirkung aus und an seiner Stelle kommt Stickstoff in Frage. Zur Reinigung desselben wurde nach Versuchen mit anderen Verfahren, denen die Adsorption des Sauerstoffes durch chemische Präparate zugrunde lag, ein Verfahren eingeschlagen, nach dem der Sauerstoffgehalt des Stickstoffes durch wenig Wasserstoff über Platinasbest verbrannt wird. Das Gemisch von Stickstoff und wenig Wasserstoff wird nach Entfernung des Wasserdampfes in entsprechenden, mit CaCl_2 gefüllten Vorlagen in den Ofen geleitet. Die geringen Mengen von Wasserstoff können in ihrer starken Verdünnung mit Stickstoff nicht merklich entkohlend wirken.

Nach beendeten Messungen wird der Senkkörper über das flüssige Metall gehoben und nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur sein Volumen zurückbestimmt. Die Rechnungen selbst ergeben sich wie folgt:

a) Bestimmung des kubischen Ausdehnungsfaktors $\left(\frac{V_T}{V_0}\right)$ des feuerfesten Senkkörpers

Das Senkkörpervolumen V_{sk} bei Zimmertemperatur errechnet sich aus der Auftriebswägung in Hg nach Gleichung (1)

$$V_{sk} = \left(A_{\text{Hg}} - \frac{\alpha_{\text{Hg}} \cdot D \pi}{981} \right) \cdot V_{s\text{Hg}} \quad (1)$$

Hierbei ist:

A_{Hg} = Auftrieb des Senkkörpers in Hg,

α_{Hg} = Oberflächenspannung von Hg (Dyn/cm),

D = Durchmesser des Senkkörperstieles (cm),

$V_{s\text{Hg}}$ = Spezifisches Volumen von Hg.

Für den kubischen Ausdehnungsfaktor $\left(\frac{V_T}{V_0}\right)$ des feuerfesten Senkkörpers bei der Temperatur T^0 gilt:

$$\delta^3 = \frac{V_{\text{Sn}} \cdot \left(A_{\text{Sn}} - \frac{\alpha_{\text{Sn}} \cdot D \pi}{981} \right)}{V_{sk} \pm \frac{D^2 \pi \cdot U_{\text{Sn}}}{4}} = \frac{V_T}{V_0} \quad (2)$$

wobei einzusetzen ist für:

V_{Sn} = Spezifisches Volumen von Zinn bei der Temperatur T^0 .

A_{Sn} = Auftrieb des Senkkörpers in Sn bei der Temperatur T^0 .

α_{Sn} = Oberflächenspannung von Sn bei der Temperatur T^0 .

U_{Sn} = Differenz der Tauchtiefe des Senkkörpers in Sn gegenüber der Tauchtiefe des Senkkörpers bei der Volumenmessung in Hg (cm).

b) Bestimmung des spezifischen Volumens von Metallen.

Das Senkkörpervolumen wird wiederum in Hg bestimmt und nach Gleichung (1) ermittelt. Für das spezifische Volumen V_s des gemessenen Metalles bei der Temperatur T^0 folgt:

$$V_s = \frac{\left(V_{sk} \pm \frac{D^2 \pi \cdot U_x}{4} \right) \cdot \delta^3}{A_x - \frac{\alpha_x D \pi}{981}} \quad (3)$$

Hierbei ist:

U_x = Differenz der Tauchtiefe des Senkkörpers in Hg und dem zu messenden Metall (cm).

A_x = Auftrieb des Senkkörpers im Metall.

α_x = Oberflächenspannung des Metalls bei der Temperatur T^0 C.

Wird mit Quarzsenkkörpern gemessen, so setzt man für δ^3 den kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Quarz ein.

Meßergebnisse

Spezifisches Volumen von Zinn

Zu Beginn der eigentlichen Dichtemessungen war es notwendig, durch Messung bekannter Dichten von flüssigen Metallen unter Anwendung von Quarzsenk-

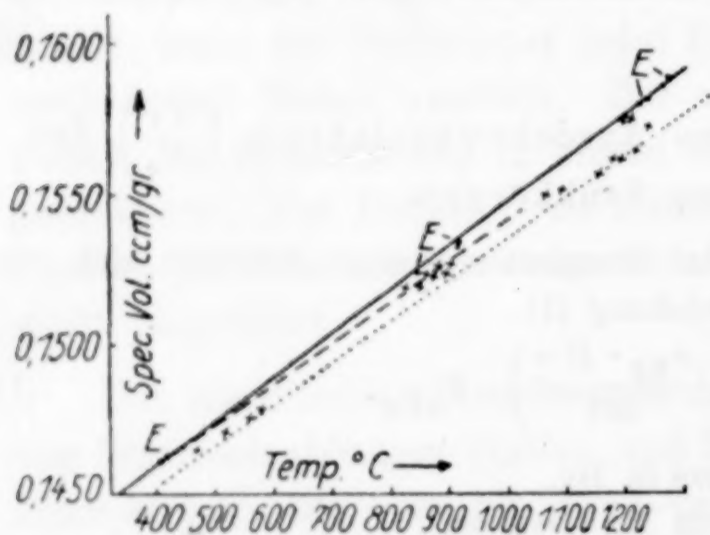


Fig. 2. Spez. Vol. von Zinn

.... Kurve nach DAY

--- Kurve nach SAUERWALD

— Kurve n. vorlieg. Unters.

• evakuiert × nicht evakuiert

körpern die Brauchbarkeit der Methode zu erproben. Hierzu wurde Zinn mit einem Reinheitsgrad von über 99% verwendet und ein Senkkörper aus durchsichtigem, geschmolzenem Quarzglas. In Fig. 2 liegen die Ergebnisse von drei Meßreihen vor, und zum Vergleich ist dort der von K. BORNEMANN und F. SAUERWALD¹⁾ mit der indirekten Auftriebsmethode gefundene Ausdehnungsver-

lauf eingetragen. In besonders auffallender Weise machte sich hier der Einfluß von Gasblasenentwicklung bemerkbar. Für den Ent-

¹⁾ Vgl. Fußnote 1 S. 145.

wurf der Ausdehnungskurve in Fig. 2 sind daher die Höchstwerte maßgebend.

Über die Ergebnisse der Messungen und ihre Übereinstimmung mit anderen Arbeiten ist folgendes zu sagen: Die Werte für das spezifische Volumen von flüssigem Zinn liegen nach den Angaben von DAY und Mitarbeitern¹⁾ etwa 0,7% tiefer, fallen jedoch mit großer Genauigkeit auf die hier gefundene Gerade, sobald die Oberflächenspannung berücksichtigt wird. Mit den

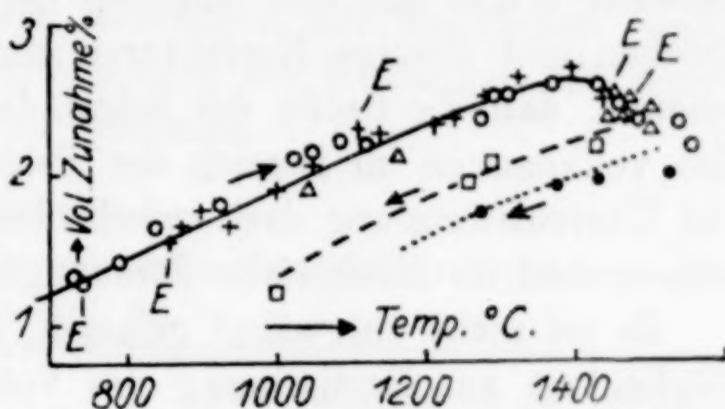


Fig. 3. Volumenausdehnung von K-Masse

Messungen von K. BORNEMANN und F. SAUERWALD²⁾ besteht eine gute Übereinstimmung bei den tieferen Temperaturen. Bei höheren Temperaturen liegen die hier gefundenen Werte etwas höher, sie stimmen jedoch mit den Angaben von SIEBE und WEHLE³⁾ sehr gut überein, so daß für

$$\frac{dV_s}{dT} = 0,146 \cdot 10^{-4}$$

mit größter Annäherung einzusetzen ist.

Bestimmung der Volumenausdehnung der feuerfesten Senkkörper

Die Volumenänderung eines Senkkörpermaterials der Berliner Porzellanmanufaktur (K-Masse), das sich als brauchbar erwies, in Abhängigkeit von der Temperatur, zeigt Fig. 3. Es tritt bei genügend hohen Erhitzungen eine geringe irreversible Schrumpfung ein, die bei einer Temperatur von 1520°C 0,5% beträgt. Je nach der Höhe der erreichten Temperatur über 1400°C ändert sich das Maß der Schrumpfung, wobei jedoch zu beachten ist, daß bei gleichbleibender Temperatur keine Volumenänderung zu verzeichnen ist, was durch mehrere Versuche hinreichend bestätigt wurde, und für die Brauchbarkeit der Senkkörper bei Dichtemessungen von flüssigen Metallen von grundlegender Bedeutung ist. Nach der Abkühlung des Senkkörpers auf Zimmertemperatur beträgt die Schwindung im Verhältnis zum Ausgangsvolumen das der erreichten Höchsttemperatur ent-

¹⁾ Vgl. Fußnote 3 S. 145.

²⁾ Vgl. Fußnote 1 S. 145.

³⁾ SIEBE u. WEHLE, Z. Metallkunde 1922, 334.

sprechende Schwindmaß. Hierin liegt eine willkommene Kontrolle für das später bei den Messungen von flüssigen Metallen einzusetzende Senkkörpervolumen, denn es ist die Möglichkeit geboten, die aus der Rückbestimmung des Senkkörpervolumens nach den Messungen erhaltenen Werte mit den Angaben der Ausdehnungskurven zu vergleichen und etwaige Korrekturen einzuführen. Im übrigen ist zu betonen, daß die Größe der Schwindung bei 1500°C $0,3\%$ beträgt, also vollkommen im Bereich der Fehlergrenze der Apparatur liegt. Die Übereinstimmung drei verschiedener Meßreihen ist hinreichend gut, es sind im Höchsthalle Streuungen von $\pm 0,2\%$ feststellbar.

Es sei nicht unerwähnt gelassen, daß vorliegende Methode eine Möglichkeit zur Bestimmung des Volumens von feuerfesten Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur bietet, wobei bei höchsten Temperaturen ohne besondere Schwierigkeiten zu messen ist und an die Meßgenauigkeit genügend große Ansprüche gestellt werden können.

Spezifisches Volumen von Kupfer und Kupfer-Zinnlegierungen

Die Literaturangaben betreffs der Temperaturabhängigkeit der Dichte von flüssigem Kupfer erscheinen wegen der Kürze des Meßintervalles nicht ganz sicher, so daß eine Nachprüfung geboten war.

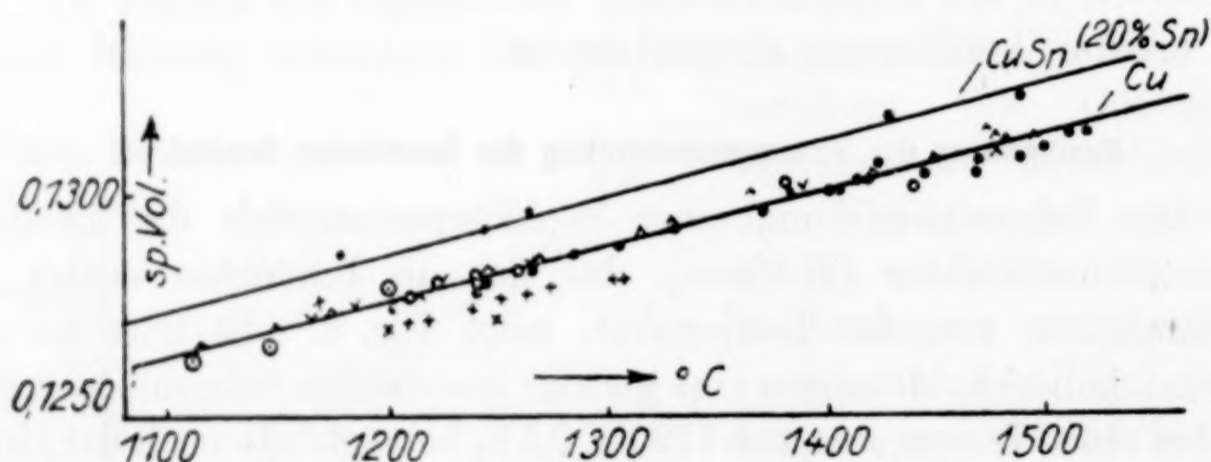


Fig. 4.

Spezifisches Volumen von Cu und Cu-Sn (20% Sn) in flüssigem Zustande

- | | | |
|-------------|--|-------------------------|
| 1. Messung: | $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Steigende Temperatur} \\ \circ \text{ Fallende Temperatur} \end{array} \right.$ | } feuerfeste Senkkörper |
| 2. Messung: | $\left\{ \begin{array}{l} \wedge \text{ Steigende Temperatur} \\ \vee \text{ Fallende Temperatur} \end{array} \right.$ | |
| 3. Messung: | $\left\{ \begin{array}{l} + \text{ Steigende Temperatur} \\ \times \text{ Fallende Temperatur} \end{array} \right.$ | } Quarzsenkkörper |
| | \odot Werte nach BORNEMANN und SAUERWALD | |

Zur Messung wurde reinstes Elektrolytkupfer verwendet. Die Ergebnisse von zwei mit feuerfesten Senkkörpern und einer mit einem Quarzkörper durchgeführten Messung liegen in Fig. 4 (Zahlentafel 1)

vor. Zum Vergleich sind wieder die von K. BORNEMANN und F. SAUERWALD¹⁾ mit der indirekten Auftriebsmethode ermittelten Werte in die Kurve eingetragen, deren Übereinstimmung mit den hier ermittelten Werten als sehr gut zu bezeichnen ist. Ferner ist aus Fig. 4 die gute Reproduzierbarkeit der Messungen mit feuerfesten Senkkörpern sowie die gute Übereinstimmung der Messungen mit feuerfesten und mit Quarzkörpern zu erkennen.

Tabelle 1

Spezifisches Volumen, Dichte und Schwindung von Cu und einer Cu-Sn-Legierung mit 80% Cu

° C	Cu		Cu-Sn-Legierung mit 80% Cu	
	V_s	d	V_s	d
Schmelzpunkt	0,1262	7,93	0,1298	8,02
900			0,1249	8,01
1000			0,1262	7,92
1100	0,1263	7,92	0,1274	7,85
1200	0,1276	7,84	0,1287	7,77
1300	0,1288	7,76	0,1299	7,69
1400	0,1300	7,69	0,1312	7,62
1500	0,1313	7,62	0,1325	7,54
1600	0,1326	7,53		
$\frac{dv}{dt} = 0,12 \cdot 10^{-4}$			$\frac{dv}{dt} = 0,125 \cdot 10^{-4}$	

Die Cu-Messungen haben grundsätzlich die Brauchbarkeit der Senkkörper aus K-Masse erwiesen. Der mittlere durchschnittliche Fehler beträgt bei den höchsten Temperaturen weniger als 0,4%.

Von BORNEMANN und F. SAUERWALD ist wegen des kurzen Meßintervalles dv_s/dt zu klein angenommen worden. Bemerkenswert ist die Feststellung daß ein Steigungskoeffizient von $0,12 \cdot 10^{-4}$ sehr gut in die von K. BORNEMANN und F. SAUERWALD aufgestellten Schaulinien für die Abhängigkeit der Temperaturkoeffizienten von der Legierungszusammensetzung bei Cu-Sn-Legierungen einzufügen ist, wenn man zuläßt, daß dv_s/dt linear von der Zusammensetzung abhängt. — Hiernach wäre also ein Knickpunkt des Kurvenzuges für dv_s/dt beim Punkt der Zusammensetzung von Cu_3Sn nicht vorhanden und der Steigungskoeffizient von Cu-Sn-Legierungen nach der Mischungsregel errechenbar.

Zur weiteren Bestätigung dieser Feststellung wurde noch das spezifische Volumen einer Cu-Sn-Legierung mit 20% Sn ermittelt, da auch hier von BORNEMANN und SAUERWALD ein anscheinend zu

¹⁾ Vgl. Fußnote 1 S. 145.

hoher Temperaturkoeffizient angegeben wurde. Die in Fig. 4 (Zahlentafel 1) vorliegenden Ergebnisse bringen eine volle Bestätigung hierfür, daß der Steigungskoeffizient bisher zu steil angenommen wurde und in der Tat nach der Mischungsregel errechenbar ist.

Spezifisches Volumen von Eisen und Stahl in flüssigem Zustande

Die untersuchten Eisensorten sind in 4 Gruppen geteilt. Gruppe I wird gebildet durch möglichst reine Fe-C-Legierungen, in Gruppe II liegen die Beimengungen etwas höher. Gruppe III hat einen erhöhten Si-Gehalt, ist aber sonst möglichst frei von Beimengungen. Gruppe IV ist gewöhnlicher Grauguß. Die genauen Zusammensetzungen finden

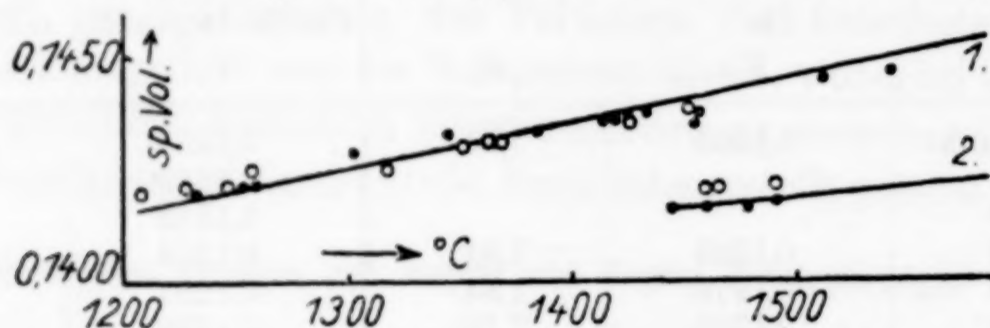


Fig. 5. Spezifisches Volumen von Eisen I:

Probe	C %	Mn %	P %	S %	Si %
Nr. 1	3,71	0,11	0,031	0,020	0,11
Nr. 2	1,3	0,25	0,034	0,040	0,04

● Steigende Temperatur ○ Fallende Temperatur

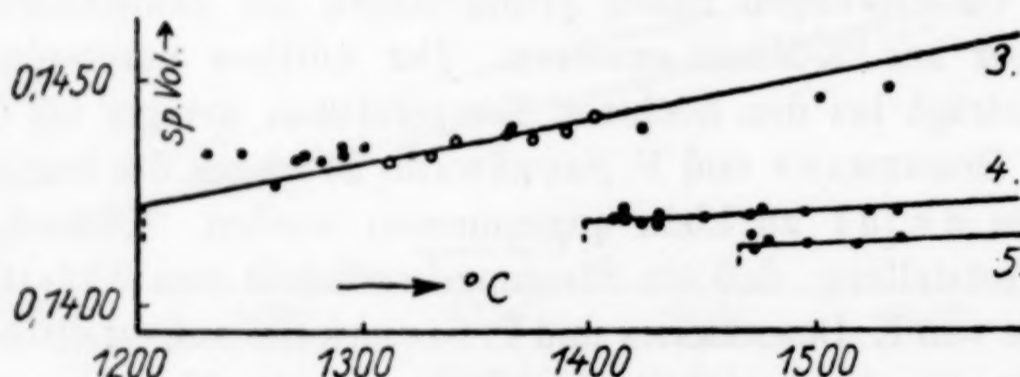


Fig. 6. Spezifisches Volumen von Eisen II:

Probe	C %	Mn %	P %	S %	Si %
Nr. 3	3,70	0,35	0,044	0,014	0,44
Nr. 4	1,80	0,30	0,032	0,020	0,44
Nr. 5	0,85	0,35	0,032	0,042	0,50

● Steigende Temperatur ○ Fallende Temperatur

sich bei den Kurven. Geringe Verschiebungen der chemischen Zusammensetzung während der Messung der Probe können auf die Genauigkeit der Meßergebnisse keinen Einfluß ausüben.

Meßergebnisse: In den Fig. 5—8 und Zahlentafel 2 finden wir die Ergebnisse sämtlicher Dichtemessungen. Die Messungen konnten

überall einwandfrei durchgeführt werden, nur bei den hochsiliciumhaltigen Eisensorten fielen das Volumen mitunter stark ab. Diese Erscheinungen, die leicht zu Fehlschlüssen hätten führen können, wurden in einer Parallelarbeit (EISENREICH) eingehend untersucht, mit dem Ergebnis, daß anscheinend das Silicium eine Reaktion mit dem Senkkörpermaterial eingeht. Während bei den siliciumarmen Sorten nur eine geringe sekundäre Auftriebsänderung feststellbar war und zum Stillstand kam, wurde der Auftrieb der höher siliciumhaltigen Eisen-

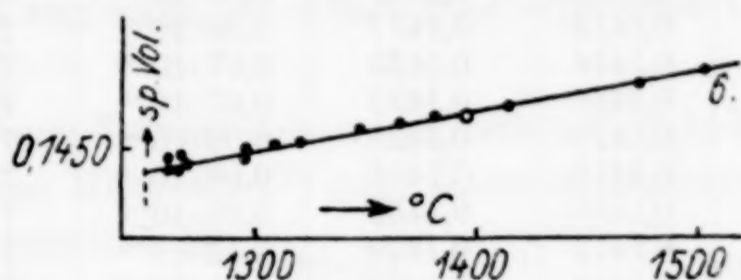


Fig. 7. Spezifisches Volumen von Eisen III:

Probe	C %	Mn %	P %	S %	Si %
Nr. 6	3,5	0,23	0,047	0,018	2,6

● Steigende Temperatur ○ Fallende Temperatur

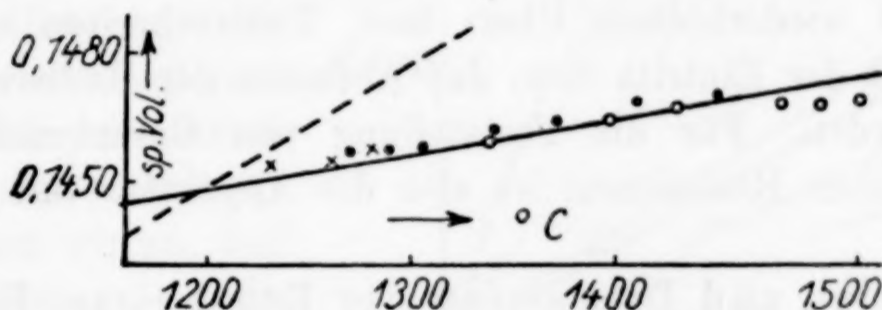


Fig. 8. Spezifisches Volumen von Grauguß:

C %	Mn %	P %	S %	Si %
3,27	0,50	0,91	0,11	2,3

× Messung mit Quarzsenkkörper

● Steigende Temperatur } Messung mit Senkkörper

○ Fallende Temperatur } aus K-Masse

--- Ungefähr vergleichbare Werte nach BENEDICKS

proben mit zunehmender Temperatur und Dauer der Haltezeit bei diesen Temperaturen fortlaufend größer. Die Rückbestimmung des Senkkörpervolumens ergab ein erheblich größeres Volumen gegenüber dem Ausgangszustand. Wurde der Senkkörper bei hohen Temperaturen (über 1400°C) bald nach der Messung des Auftriebes einer weiteren Einwirkung des Metallbades durch Herausheben aus dem Bad entzogen, so lag der errechnete Wert für das spezifische Volumen des Eisenbades genau auf der Fortsetzung der unter 1400°C ermittelten Kurve.

Die Graugußproben der Gruppe IV wurden mit feuerfesten und mit Quarzsenkkörpern gemessen, wobei eine hinreichende Übereinstimmung der Meßreihen erzielt wurde (Fig. 8).

Tabelle 2
Spezifisches Volumen von Eisen-Kohlenstofflegierungen am Schmelzpunkt und bei 1600° C

Kohlenstoff %	Liquidus- temp. ° C	Spez. Volumen		Temperatur- koeffizient d_v/d_T	Spez. Gewicht	
		Liquidus- temp.	bei 1600° C		beim Schmelz- punkt	bei 1600° C
0,0	1533	0,1402 ¹⁾	0,1405 ¹⁾	$0,05 \cdot 10^{-4}$	7,13 ¹⁾	7,12 ¹⁾
0,5	1480	0,1408 ¹⁾	0,1411 ¹⁾	$0,06 \cdot 10^{-4}$	7,10 ¹⁾	7,08 ¹⁾
1,0	1458	0,1412	0,1417	$0,06 \cdot 10^{-4}$	7,08	7,05
1,5	1422	0,1416	0,1425	$0,07 \cdot 10^{-4}$	7,065	7,02
2,0	1382	0,1418	0,1432	$0,07 \cdot 10^{-4}$	7,05	6,98
2,5	1341	0,1419	0,1438	$0,08 \cdot 10^{-4}$	7,05	6,95
3,0	1290	0,1419	0,1445	$0,08 \cdot 10^{-4}$	7,05	6,92
3,5	1232	0,1418	0,1452	$0,09 \cdot 10^{-4}$	7,05	6,88
4,0	1170	0,1415	0,1459	$0,10 \cdot 10^{-4}$	7,06	6,86
4,2	1150	0,1414	0,1462	$0,10 \cdot 10^{-4}$	7,07	6,84

Ein bemerkenswertes Verhalten zeigte Probe 2 während der Messungen. Bei Temperaturen über 1500° C geriet das Eisenbad in starke Bewegung, so daß Messungen des spezifischen Volumens unmöglich waren. Bei wiederholtem Über- bzw. Unterschreiten von 1500° C konnte stets der Eintritt bzw. das Abflauen der Badbewegung festgestellt werden. Für die Feststellung von Gasentwicklungen bei metallurgischen Reaktionen ist also die Apparatur mit Vorteil anzuwenden.

Vergleich und Diskussion der Ergebnisse. Ein Vergleich der hier erzielten Ergebnisse mit bisher veröffentlichten ähnlichen Messungen gestaltete sich wie folgt:

Beim Grauguß der Gruppe IV ist eine hinreichende Übereinstimmung mit den Arbeiten von F. SAUERWALD und Mitarbeitern sowie den Arbeiten von HONDA und Mitarbeitern zu verzeichnen; jedoch bestehen zwischen den Steigungen der Volumengeraden beträchtliche Unterschiede. Man muß jedoch berücksichtigen, daß die dort vorhandenen Streuungen der Werte der einzelnen Meßreihen, vor allem aber auch das sehr kleine Meßintervall, eine eindeutige Bestimmung der Steigung der Ausdehnungskurve nicht zulassen.

ZIMMERMANN und ESSER²⁾ finden unter Zugrundelegung des früher von uns gemessenen Wertes für Cu für das spezifische Volumen eines weißen Roheisens mit 3,92% C, 0,08% Mn, 0,13% Si unmittelbar nach beendeter Verflüssigung die Größe 0,1412 cm³/g — der hier ermittelte Wert beträgt 0,1416, — eine Übereinstimmung, die mit

¹⁾ Werte extrapoliert.

²⁾ ZIMMERMANN u. ESSER, Arch. f. Eisenhüttenw. 2 (1928/29), 867.

Rücksicht auf die Verschiedenheit der angewandten Meßmethoden überraschend gut ist. Mit steigender Temperatur ist jedoch eine Entfernung der Werte voneinander wahrnehmbar in dem Sinne, daß die hier gemessenen Werte tiefer liegen. Dies hat, wie bereits weiter oben angedeutet, in der dortigen Annahme des früheren, zu steilen Kupfer-temperaturkoeffizienten nach BORNEMANN und F. SAUERWALD bei der Eichung der Meßvorrichtung seine Ursache. Legt man für den Kupfer-temperaturkoeffizienten die in dieser Arbeit gefundenen Werte den Berechnungen zugrunde, so erhält man eine gute Übereinstimmung der Werte.

Bei niedrigen Temperaturen und hohen C-Gehalten finden BENE-DICKS und seine Mitarbeiter¹⁾ gute Übereinstimmung mit den früher und hier mitgeteilten Ergebnissen. Über die anderen Resultate dieser Autoren vgl. Fig. 8 unten.

In Fig. 9 sind die Volumenisothermen für Eisen-Kohlenstofflegierungen nach den hier erzielten Ergebnissen entworfen. Nehmen wir an, daß die Isothermen nach links bis zum C-freien Eisen und nach rechts bis zum Punkte der Eisenkarbidzusammensetzung mit

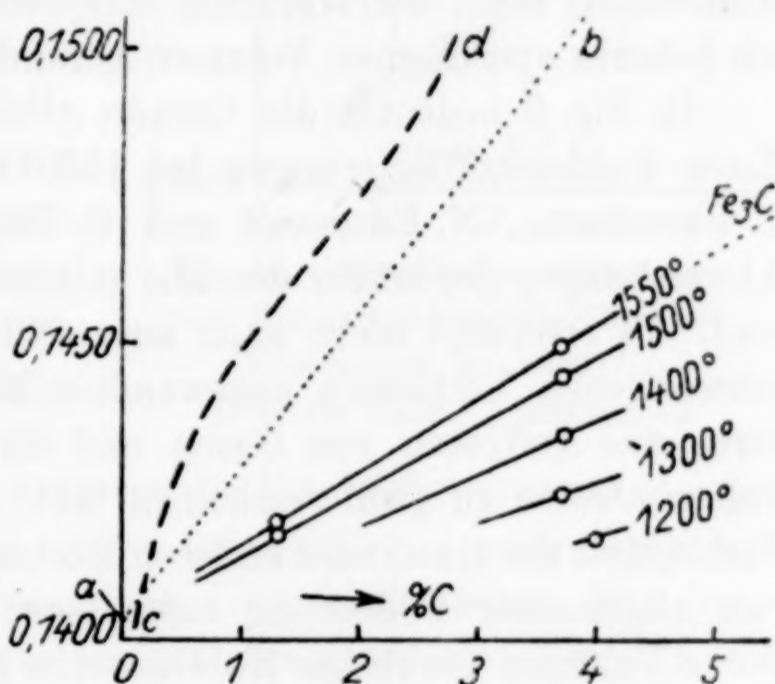


Fig. 9. Volumenisoothermen von Eisen-Kohlenstofflegierungen

großer Annäherung geradlinig verlaufen, so ergibt sich für das spezifische Volumen des reinen Eisens beim Schmelzpunkt die Größe $0,1404 \text{ cm}^3/\text{g}$, für dasjenige des Eisenkarbides die Größe $0,1480 \text{ cm}^3/\text{g}$, ebenfalls am Schmelzpunkt. Selbstverständlich muß die Richtigkeit der Extrapolationen noch durch Messungen des spezifischen Volumens von C-armem Eisen sowie von Eisensorten mit mehr als $4,2\%$ C erwiesen werden. Si-freie bzw. -arme Eisensorten mit geringem C-Gehalt dürften jedoch infolge der oben festgestellten Badbewegung schwer zu messen sein, ein Umstand, der hinsichtlich der entsprechenden Messungen von C. BENEDICKS, N. ERICSSON und G. ERICSON nicht ohne Bedeutung sein dürfte.

¹⁾ BENEDICKS, Arch. f. Eisenhüttenw. 3 (1930), 473.

D. W. BERLIN¹⁾ gibt für das spezifische Volumen eines fast C-freien Eisens beim Schmelzpunkt die Größe $0,1352 \text{ cm}^3/\text{g}$ an, erwähnt jedoch den störenden Einfluß von Gasentwicklungen während der Messungen und betrachtet daher seine Zahlen nur als Annäherungswerte, zumal seine Ergebnisse sehr beträchtliche Streuungen aufweisen.

CECIL H. DESCH und B. S. SMITH²⁾ geben für ein Eisen mit $0,04\%$ C einen Schmelzpunktvolumen von $0,1418 \text{ cm}^3/\text{g}$ an und kommen den hier durch Extrapolation ermittelten Werten sehr nahe. Merkwürdigerweise liegt aber nach deren Angaben das spezifische Gewicht von höhergekohlten Eisensorten tiefer als das des reinen Eisens, eine Feststellung, die mit Rücksicht auf den spezifisch leichten Kohlenstoff nicht der Wahrheit entsprechen kann, da auf jeden Fall ein höheres spezifisches Volumen gefunden werden müßte.

In Fig. 9 bedeutet die Gerade $c-d$ die Volumenisotheime von Eisen-Kohlenstofflegierungen bei 1550°C nach den Messungen von C. BENEDICKS, N. ERICSSON und G. ERICSON. Man sieht, daß die Abweichungen gegenüber den hier mitgeteilten Ergebnissen sehr groß sind. Es erscheint nicht ganz ausgeschlossen, daß bei der von den schwedischen Verfassern angewandten Methode bei hohen Temperaturen das Auftreten von Gasen und ein Versagen der Kontakte die Volumenwerte zu groß erscheinen läßt. Die Entscheidung über die Richtigkeit der einen oder anderen Messung hängt mit folgender Frage von allgemeiner Bedeutung zusammen: Verbindet man das spezifische Volumen des reinen Kohlenstoffes (Graphit) mit dem des reinen Eisens durch eine Gerade, so erhält man die in Fig. 14 angedeutete Gerade $a-b$. Streng genommen müßte zur Berechnung nach der Mischungsregel das spezifische Volumen von unterkühltem, flüssigem Kohlenstoff eingesetzt werden, doch können selbst größere Unterschiede des spezifischen Volumens beider Kohlenstoffarten im Prinzip an der gegenseitigen Zuordnung der verschiedenen Kurven in Fig. 9 nichts ändern. Nach C. BENEDICKS, N. ERICSSON und G. ERICSON liegt das spezifische Volumen von Eisen-Kohlenstofflegierungen über dieser Geraden, d. h. es ist größer, als das nach der Mischungsregel aus reinem Eisen und Kohlenstoff errechnete. Nach den vorliegenden Untersuchungen dagegen erhalten wir ein kleineres spezifisches Volumen, als nach der Mischungsregel zu errechnen ist. Die allgemein angenommene Anschauung über den molekularen Aufbau flüssiger

¹⁾ Vgl. Fußnote 1 S. 157.

²⁾ Vgl. Fußnote 4 S. 145.

Eisen-Kohlenstofflegierungen¹⁾ geht nun dahin, daß der Kohlenstoff an das Eisen im flüssigen Zustande in erheblicher Menge als Fe_3C angegliedert ist. Hierfür spricht vor allem der Umstand, daß graues Eisen bekanntlich unter Volumenausdehnung erstarrt, während bei weißem Eisen die Erstarrung unter Volumenkontraktion vor sich geht. Es ist zunächst wahrscheinlicher, daß Legierungen, die Fe_3C enthalten, ein kleineres spezifisches Volumen, als das nach der Mischungsregel berechnete, aufweisen, wie es auch bei Eisen-Kohlenstofflegierungen im festen Zustande der Fall ist.

Über den Einfluß des Siliciumgehaltes auf das spezifische Volumen von Eisen-Kohlenstofflegierungen gibt Fig. 10 einige Aufschlüsse. Zum Vergleich sind hier ebenfalls entsprechende Werte aus der Arbeit zuletzt genannter Forscher eingetragen. Man erkennt, daß die Übereinstimmung gut ist. Natürlich verlieren die Vergleichswerte mit steigender Temperatur auch hier wieder infolge der verschiedenartigen Steigungskoeffizienten zunehmend an Übereinstimmung. Man kann mit großer Annäherung annehmen, daß das spezifische Volumen von Eisen-Kohlenstofflegierungen bei 1% Siliciumzusatz um $0,0010 \text{ cm}^3/\text{g}$ erhöht wird.

Zusammenfassung

Eine neue Meßvorrichtung zur Feststellung des spezifischen Volumens von schmelzflüssigen Metallen bei höchsten Temperaturen nach dem Prinzip der direkten Auftriebsmethode, bei der die Einwirkung von Gasen mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, wird angegeben.

Bestimmungen des spezifischen Volumens von Sn, Cu und einer Cu-Sn-Legierung mit 20% Sn erwiesen die Brauchbarkeit der Meßmethode. Der Steigungskoeffizient der Volumenkurve $d v_s / d t$ von Cu sowie Cu-Sn-Legierungen zwischen 62 und 100% Cu wurde bisher zu steil angenommen und wurde neu ermittelt.

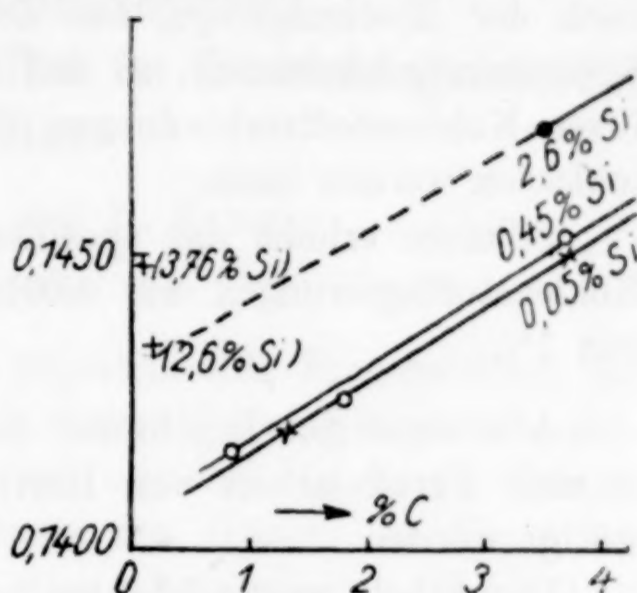


Fig. 10. Spezifisches Volumen von Eisen-Kohlenstoff-Siliciumlegierungen bei 1550°C
+ Werte nach C. BENEDICKS

¹⁾ Vgl. Fußnote 1 S. 145.

Es folgen Angaben über den Verlauf der kubischen Ausdehnung feuerfester Massen bis zu höchsten Temperaturen.

Auf Grund von Messungen des spezifischen Volumens mehrerer Eisensorten wurden Volumenisoothermenschmelzflüssiger Eisen-Kohlenstofflegierungen aufgestellt. Das Volumen von Eisen-Kohlenstofflegierungen ist auf Grund vorliegender Messungen kleiner, als das nach der Mischungsregel aus den beiden Endgliedern (Eisen und Kohlenstoff) berechnete, so daß auch daraus auf die Existenz von Eisen-Kohlenstoffverbindungen (Fe_3C) im flüssigen Zustande geschlossen werden kann.

Silicium erhöht das spezifische Volumen von flüssigen Eisen-Kohlenstofflegierungen um $0,0010 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei einem Siliciumzusatz von 1% .

Alle wichtigen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind in einer Parallelarbeit von Herrn EISENREICH nachgeprüft und bestätigt worden.

Die Arbeit wurde in ihren praktischen Teilen in der Versuchsanstalt der „Vereinigten Oberschlesischen Hüttenwerke A.-G.“ Abt. Stadtwerke Gleiwitz, ausgeführt. Für die Genehmigung hierfür sind die Verfasser Herrn Generaldirektor Dr.-Ing. e. h. R. BRENECKE zu größtem Dank verpflichtet.

Desgleichen erfüllen die Verfasser hiermit die angenehme Pflicht, der Direktion der Stadtwerke Gleiwitz und der Leitung der Versuchsanstalt für die Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeiten bestens zu danken.

Breslau, Lehrstuhl für Metallkunde der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1930

Die Temperaturabhängigkeit einiger elastischer Eigenschaften im Erweichungsintervall der Gläser

Von G. TAMMANN und R. KLEIN

Mit 17 Figuren im Text

Für die Isobaren einer Reihe physikalischer Eigenschaften der Gläser wurde festgestellt¹⁾, daß sie in einem kleinen Temperaturintervall eine erhebliche Richtungsänderung erleiden. In diesem Temperaturintervall beginnt die Erweichung der Gläser. In Fig. 1 bezeichnet die Kurve E die Isobare einer physikalischen Eigenschaft wie die des Volumens, des Wärmeinhaltes, der Dielektrizitätskonstante oder des Brechungskoeffizienten. Auf den Kurven der Differentialquotienten dE/dt in Abhängigkeit von der Temperatur tritt dementsprechend ein starkes Ansteigen in einem kleinen Temperaturintervall auf, wobei dE/dT durch einen Wendepunkt geht. Diesem Wendepunkt entspricht auf der Kurve des zweiten Differentialquotienten d^2E/dt^2 in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum. Die Temperatur des Wendepunktes oder des Maximums wird im folgenden mit t_w bezeichnet werden. Diese Temperaturen t_w fallen für verschiedene Eigenschaften innerhalb der Fehler der Bestimmungen von 1° bis 2° zusammen.

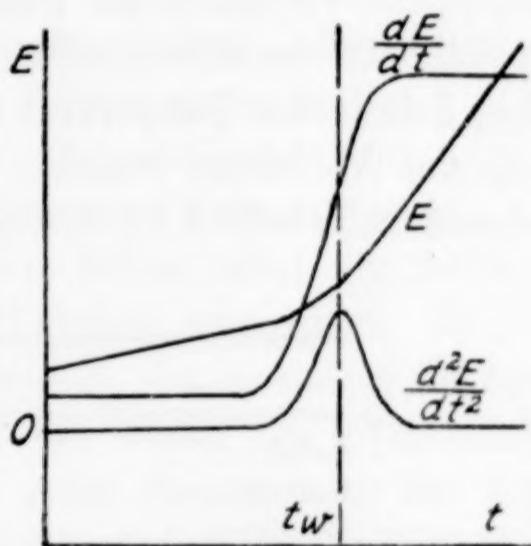


Fig. 1

Damit ist eine Temperatur definiert, unterhalb der man den Stoff als Glas und oberhalb der man ihn als hochviskose Masse bezeichnen kann.

Im Gegensatz zu der in dieser Weise bestimmten Temperatur t_w kann, wie im folgenden gezeigt werden wird, eine analoge bestimmte

¹⁾ G. TAMMANN, Glastechn. Berichte 6, H. 10, S. 445—454.

Temperatur aus den elastischen Eigenschaften der Stoffe in dem Erweichungsintervall nicht abgeleitet werden.

Die Sprödigkeit ist für den Glaszustand besonders charakteristisch. Ein Körper ist um so spröder, je kleiner die Deformationen sind, die an ihm ausgeführt werden können, ohne daß in ihm Risse auftreten. Man kann auch mit F. AUERBACH als absolut spröde einen Stoff bezeichnen, dessen Elastizitätsgrenze mit seiner Reißgrenze zusammenfällt. Aber diese Definition nimmt keine Rücksicht auf die Dauer der auf den Körper einwirkenden Kräfte. Bei kleinen, sehr lange andauernden deformierenden Kräften können auch bei Temperaturen, die weit unter dem Erweichungsintervall des betreffenden Glases liegen, erhebliche Deformationen ohne Reißbildung auftreten, wie die Versuche von G. GEHLHOFF¹⁾ über die Torsion von Glasstäben gelehrt haben. Dahingegen kann bei schneller Beanspruchung auch ein schon erweichtes Glas sich wie ein fester Körper verhalten.

Praktisch ist es aber von Bedeutung, die Temperatur t_w auf wenige Grade möglichst leicht und schnell bestimmen zu können. Ein solches Verfahren kann nur ein konventionelles sein. Das früher beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Temperatur t_g , bei der die Sprödigkeit verschwindet²⁾, ergab Temperaturen, die sich von der oben definierten Temperatur t_w , die sich auf die Temperaturabhängigkeit des Volumens bezieht, nur wenig unterscheiden, wie aus der folgenden Tabelle 1 zu ersehen ist.

Tabelle 1

	t_w^0	t_g^0
Selen	$30,0 \pm 0,4$	$(30,7 \pm 0,6)$
Salicin	$44,4 \pm 0,4$	$43,3 \pm 0,4$
Bruzin	$79,1 \pm 0,4$	$78,0 \pm 0,3$
Phenolphthalein	$78,0 \pm 0,3$	$76,0 \pm 0,4$
Piperin	$3,9 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,4$
Kolophonium	$30,4 \pm 0,6$	$29,5 \pm 0,3$
Rohrzucker	$31,0 \pm 0,3$	$30,3 \pm 0,3$
Traubenzucker + 4,1% H_2O	$16,3 \pm 0,4$	$15,7 \pm 0,3$

Die Rücksprunghöhen in Abhängigkeit von der Temperatur im Erweichungsgebiet der Gläser

Bei der Abhängigkeit der Rücksprunghöhen von der Temperatur tritt eine merkliche Änderung der Rücksprunghöhen beim Überschreiten der Temperatur des Beginns der Sprödigkeit nicht ein. Erst

¹⁾ G. GEHLHOFF, Lehrbuch der technischen Physik 3, S. 347—376.

²⁾ G. TAMMANN u. A. KOHLHAAS, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 51.

wenn die Erweichung des Glases so weit fortgeschritten ist, daß sich aus ihm dünne Fäden ziehen lassen, sinkt die Rücksprunghöhe mit der Temperatur sehr schnell ab.

Die Rücksprunghöhe h_r dividiert durch die Fallhöhe h gibt an, welcher Bruchteil der Energie der fallenden Kugel in ihr beim Rücksprung noch vorhanden ist. Die Differenz $1 - h_r/h$ gibt an, welcher Bruchteil der Energie beim Aufprallen der Kugel in dem Glas stecken geblieben ist.

Die Bestimmung der Rücksprunghöhen wurde in folgender Weise ausgeführt. In einem Glaszylinder (Fig. 2) befand sich ein Zylinder *a* aus Stahl, auf den das zu untersuchende geschmolzene Glas als Schicht von 1,5 bis 2 mm Dicke gebracht wurde. Der Glaszylinder befand sich in einem Paraffinölbad, das kräftig gerührt wurde. Nachdem die Temperatur des Thermometers *f* eine halbe Stunde unverändert geblieben war, ließ man die Kugel, die sich im Glasrohr *c* befand, auf die Glasschicht *b* fallen, indem man das Plättchen *e*, auf dem die Kugel lag, durch Drehung des Hebels *d* unter der Kugel entfernte. Die Rücksprunghöhe wurde an einer Millimeterskala, die sich im Glaszylinder befand, abgelesen. In dieser Weise konnten die Fallhöhen und die ihnen entsprechenden Rücksprunghöhen bis auf $\pm 0,5$ mm bestimmt werden. Aus je fünf Messungen der Rücksprunghöhe wurde das Mittel genommen. Diese Mittel nebst den mittleren Abweichungen sind in den folgenden Tabellen angegeben. Zu jeder Bestimmung wurde je eine Kugel gebraucht, die, nachdem sie mehrmals hin- und hergesprungen war, an der Wand des Glaszylinders liegen blieb. Außerdem wurde nach jeder Bestimmung der Kork, durch den das Rohr *c* ging, etwas gedreht, so daß der Stoßpunkt der Kugel seine Lage auf der Glasschicht änderte, denn nach dem Rücksprung findet sich bei allen Bestimmungen an der von der Kugel getroffenen Stelle eine kleine Deformation. Oberhalb der Temperatur t_f sind an den Auftreffstellen der Kugel keine Risse zu bemerken. Unterhalb t_f sind die Auftreffstellen von kreisförmigen Rissen begrenzt, die von radialen Sprüngen durchsetzt sind. Die kreisförmigen Risse sind meist kegelförmig mit konischer Verjüngung nach der Oberfläche hin, doch tritt auch die umgekehrte Art der Verjüngung auf. In Salicinschichten bilden sich schon bei der Temperatur t_g beim Auftreffen der Kugeln größere Risse, die die ganze Glasschicht durchsetzen. In Kolophonium treten diese Risse etwa 10° unterhalb



Fig. 2

t_g auf und in Phenolphthaleinschichten erst 20° bis 25° unterhalb t_g .

Vor allem war die Frage zu entscheiden, ob die Rücksprunghöhe von der Unterlage der Glasschicht abhängt. Zu diesem Zweck wurden

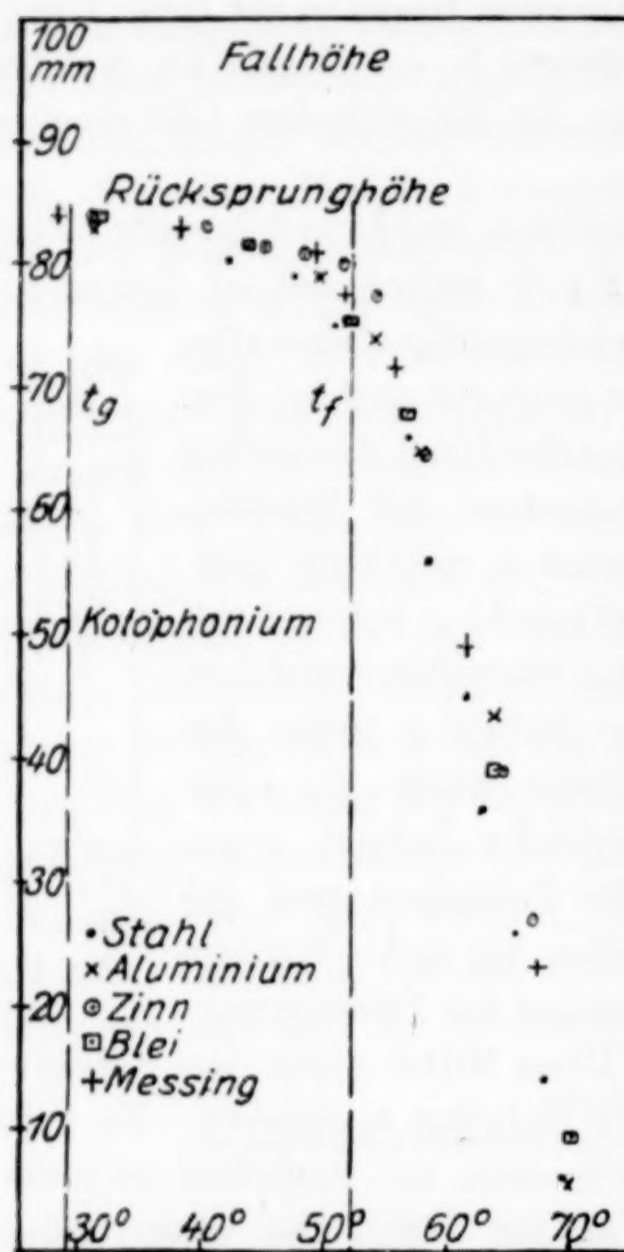


Fig. 3

die Rücksprunghöhen von Kolophoniumschieben auf Stahl, Aluminium, Zinn, Blei und Messing bestimmt. Die Resultate dieser Messungen sind in Fig. 3 wiedergegeben. Man ersieht, daß die Rücksprunghöhe sich mit den elastischen Eigenschaften der Unterlage nur wenig ändert. Die Rücksprunghöhe ist sogar am kleinsten beim Stahl, der den größten Elastizitätsmodul hat. Der Einfluß der Unterlage bewirkt zwischen 20° und 45° eine Verschiedenheit der Rücksprunghöhen von nur 1,3% und nimmt etwas zu in dem Gebiet, in dem die Möglichkeit des Fadenziehens oberhalb t_f beginnt, um bei höheren Temperaturen wieder etwas abzunehmen. In den folgenden Tabellen sind die Mittel der Rücksprunghöhen h_r in Millimeter aus je fünf Messungen mit ihren mittleren Abweichungen sowie die Quotienten $100 \cdot h_r/h$ angegeben. Diese Quo-

tienten sind proportional den Prozentzahlen der Energien, welche beim Rücksprung noch in der Kugel vorhanden sind. Diese Werte sind von der Fallhöhe innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche unabhängig.

Tabelle 2

Kolophonium: $t_g = 29,5^\circ \pm 0,3$ $t_f = 52,2^\circ \pm 0,4$

Glaskugeln: $d = 4,84 \text{ mm} \pm 0,08 \text{ mm}$

$h = 100 \text{ mm}$		$h = 145 \text{ mm}$			$h = 200 \text{ mm}$		
t°	h_r u. $h_r/h \cdot 100$	t°	h_r	$h_r/h \cdot 100$	t°	h_r	$h_r/h \cdot 100$
18,0	$82,0 \pm 1,5$	20,0	$119,0 \pm 1,0$	$82,1 \pm 0,7$	20,7	$158,8 \pm 1,1$	$79,4 \pm 0,6$
42,0	$81,0 \pm 1,0$	31,0	$117,3 \pm 2,5$	$80,9 \pm 1,7$	39,0	$156,0 \pm 1,0$	$78,0 \pm 0,5$
47,2	$79,0 \pm 1,3$	37,1	$114,6 \pm 1,0$	$79,0 \pm 0,7$	47,3	$144,0 \pm 2,0$	$72,0 \pm 1,0$

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$h = 100 \text{ mm}$		$h = 145 \text{ mm}$			$h = 200 \text{ mm}$		
t°	$h_r \text{ u. } h_r/h 100$	t°	h_r	$h_r/h 100$	t°	h_r	$h_r/h 100$
50,5	$74,2 \pm 1,5$	46,7	$113,0 \pm 2,0$	$77,9 \pm 1,4$	52,0	$130,6 \pm 1,0$	$65,3 \pm 0,5$
56,7	$66,0 \pm 0,5$	56,0	$85,2 \pm 1,5$	$58,8 \pm 1,3$	60,2	$94,6 \pm 2,0$	$47,3 \pm 1,0$
58,3	$56,1 \pm 1,0$	60,0	$66,3 \pm 1,0$	$45,7 \pm 0,7$	67,1	$40,3 \pm 2,0$	$20,2 \pm 1,0$
61,8	$45,0 \pm 1,0$	67,5	$17,8 \pm 0,8$	$12,3 \pm 0,6$	70,0	$14,0 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,1$
63,0	$36,2 \pm 2,0$	—	—	—	—	—	—
65,7	$26,0 \pm 1,5$	—	—	—	—	—	—
68,0	$13,8 \pm 1,2$	—	—	—	—	—	—
69,6	$6,0 \pm 1,0$	—	—	—	—	—	—

Tabelle 3

Salicin: $t_g = 43,3^{\circ} \pm 0,4$ $t_f = 66,5^{\circ} \pm 0,5$ Glaskugeln: $d = 4,84 \text{ mm} \pm 0,08 \text{ mm}$

$h = 100 \text{ mm}$		$h = 150 \text{ mm}$			$h = 200 \text{ mm}$		
t°	$h_r \text{ u. } h_r/h 100$	t°	h_r	$h_r/h 100$	t°	h_r	$h_r/h 100$
46,0	$92,0 \pm 0,0$	46,7	$132,2 \pm 0,5$	$88,1 \pm 0,3$	45,7	$178,0 \pm 0,0$	$89,0 \pm 0,0$
57,0	$86,8 \pm 1,0$	56,4	$130,5 \pm 1,5$	$87,0 \pm 1,0$	48,0	$177,3 \pm 0,5$	$88,6 \pm 0,3$
63,9	$80,3 \pm 1,0$	61,2	$129,5 \pm 0,0$	$86,3 \pm 0,0$	53,2	$177,0 \pm 0,4$	$88,5 \pm 0,2$
72,0	$68,3 \pm 0,3$	68,3	$121,3 \pm 1,0$	$80,8 \pm 0,7$	56,3	$175,5 \pm 1,5$	$87,8 \pm 0,8$
78,5	$38,0 \pm 1,0$	72,0	$107,0 \pm 1,0$	$71,3 \pm 0,7$	57,0	$173,4 \pm 0,8$	$86,7 \pm 0,4$
82,5	$9,5 \pm 1,5$	77,2	$77,7 \pm 3,0$	$51,8 \pm 2,0$	62,4	$167,6 \pm 0,8$	$83,8 \pm 0,4$
—	—	83,0	$24,5 \pm 1,6$	$16,3 \pm 1,0$	66,8	$159,9 \pm 1,5$	$80,0 \pm 0,8$
—	—	—	—	—	71,7	$137,4 \pm 1,5$	$68,7 \pm 0,8$
—	—	—	—	—	79,1	$78,3 \pm 2,2$	$39,2 \pm 1,1$

Tabelle 4

Phenolphthalein: $t_g = 76,0^{\circ} \pm 0,4$ $t_f = 96,5^{\circ} \pm 0,3$ Stahlkugeln: $d = 3,965 \text{ mm}$

$h = 100 \text{ mm}$			$h = 200 \text{ mm}$		
t°	h_r	$h_r/h 100$	t°	h_r	$h_r/h 100$
56,0	$74,5 \pm 0,5$	$74,5 \pm 0,5$	50,0	$125,0 \pm 3,0$	$62,5 \pm 1,5$
63,9	$74,5 \pm 0,5$	$74,5 \pm 0,5$	54,0	$125,0 \pm 3,0$	$62,5 \pm 1,0$
83,7	$70,0 \pm 0,5$	$70,0 \pm 0,5$	71,5	$123,5 \pm 2,8$	$61,7 \pm 1,4$
91,1	$70,3 \pm 0,3$	$70,3 \pm 0,3$	85,8	$122,0 \pm 0,5$	$61,0 \pm 0,3$
95,5	$65,0 \pm 0,0$	$65,0 \pm 0,0$	95,6	$115,0 \pm 1,5$	$57,5 \pm 0,8$
105,9	$59,0 \pm 0,0$	$59,0 \pm 0,0$	96,8	$114,0 \pm 1,0$	$57,0 \pm 0,5$
113,5	$42,0 \pm 1,0$	$42,0 \pm 1,0$	101,1	$111,0 \pm 0,5$	$55,5 \pm 0,3$
121,6	$22,0 \pm 1,0$	$22,0 \pm 1,0$	110,0	$69,0 \pm 2,0$	$34,5 \pm 1,0$
—	—	—	120,0	$5,0 \pm 1,0$	$2,5 \pm 0,5$

Bei Temperaturen unter t_g wird die Rücksprunghöhe unabhängig von der Temperatur.

In Fig. 4 sind für verschiedene Fallhöhen die Rücksprunghöhen für eine Glasschicht aus Salicin wiedergegeben. In dem Gebiet zwischen der Temperatur des Beginns der Sprödigkeit, t_g , und der, bei welcher zuerst dünne Fäden aus der hochviskosen Masse gezogen werden

können, t_f , nimmt die Rücksprunghöhe nur wenig mit wachsender Temperatur ab; erst beim Überschreiten der Temperatur t_f findet eine stärkere Abnahme statt und erst 20° über der Temperatur t_f bleiben die Kugeln kleben.

Nach der Theorie des elastischen Stoßes von H. HERTZ¹⁾ und einer von DINNIK²⁾ im Anschluß an diese Theorie und auf Grund

seiner experimentellen Untersuchungen aufgestellten Formel für die Stoßdauer T gilt:

$$T = 2,9432 r \sqrt[5]{\frac{25 \pi^2 \rho^4}{16 c} \left(\frac{1 - \mu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \mu_2^2}{E_2} \right)^2},$$

wo r den Radius, ρ die Dichte der fallenden Kugel, c ihre Geschwindigkeit im Moment des Stoßes, μ_1 und μ_2 die Verhältnisse der Querkontraktion sowie E_1 und E_2 die Elastizitätsmoduln der Kugel und der Stahlplatte bezeichnen. Nach dieser Formel sollte die Stoßdauer proportional dem Radius der Kugel zunehmen und damit auch die Temperatur des schnelleren Absinkens der Rücksprunghöhe abnehmen. Mit wachsender Geschwindigkeit c im Moment des Aufprallens der Kugel sollte die Stoßdauer abnehmen. Doch ist dieser Einfluß

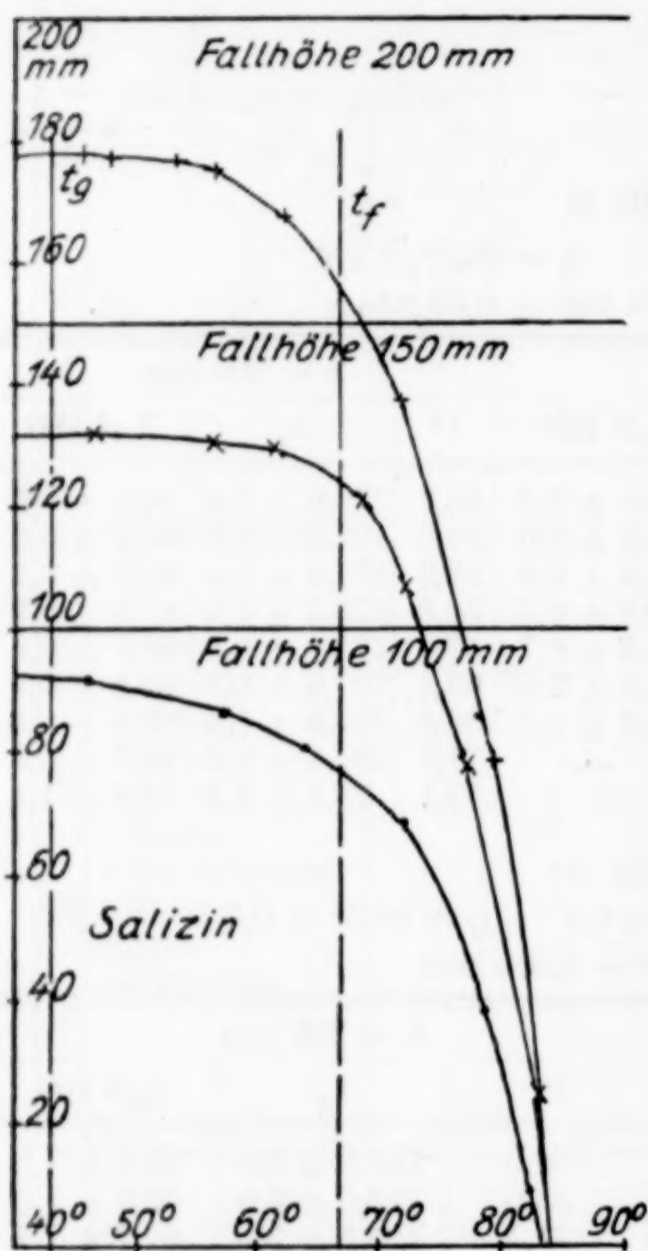


Fig. 4

nur gering, da er der $\sqrt[5]{c}$ proportional ist, und außerdem die Fallgeschwindigkeit sich in den folgenden Versuchen nur wenig ändert.

Die Formel gilt für die Abhängigkeit der Stoßdauer vom Radius der Kugel für den elastischen Stoß. Da aber bei dem Rücksprung, wie erwähnt, in der Glasschicht stets bleibende Deformationen auftreten, handelt es sich bei jenen Versuchen nicht um den reinen elasti-

¹⁾ H. HERTZ, Crelle's Journal 92 (1882), 168. Verh. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbe. 1882, S. 449.

²⁾ A. DINNIK, Journ. d. russ. phys. Ges. 38 (1906).

schen Stoß und daher nimmt auch die Temperatur des schnelleren Abfallens der Rücksprunghöhe mit wachsender Fallhöhe ab, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist, weil mit wachsender Fallhöhe die plastische Deformation zunimmt.

Tabelle 5

	h mm	Temperatur d. schnelleren Absinkens d. Rücksprunghöhe
Kolophonium	100	54,0
	145	51,5
	200	46,0
Salicin	100	72,0
	150	69,0
	200	67,0
Phenolphthalein	100	104,0
	200	96,5

Da hier nicht der reine elastische Stoß vorliegt, verschiebt sich die Temperatur des schnelleren Abfallens der Rücksprunghöhe mit wachsendem Kugelradius nicht nach tieferen Temperaturen, sondern ist von dem Kugelradius innerhalb der Versuchsfehler unabhängig, wie aus der Fig. 5 zu ersehen ist, in der zu jeder Kurve der Rücksprunghöhen in Abhängigkeit von der Temperatur noch der Durchmesser der Stahlkugel, die von einer Kolophoniumschicht zurücksprang, angegeben ist.

Auf Grund der Rücksprunghöhen läßt sich eine Temperatur, von der der Stoff als Glas oder als hochviskose Flüssigkeit zu bezeichnen ist, nicht feststellen.

Die Abhängigkeit der Härte von der Temperatur im Erweichungsintervall der Gläser

Bei Gläsern ist nach H. HERTZ¹⁾ die Härte gleich dem Druck, bei

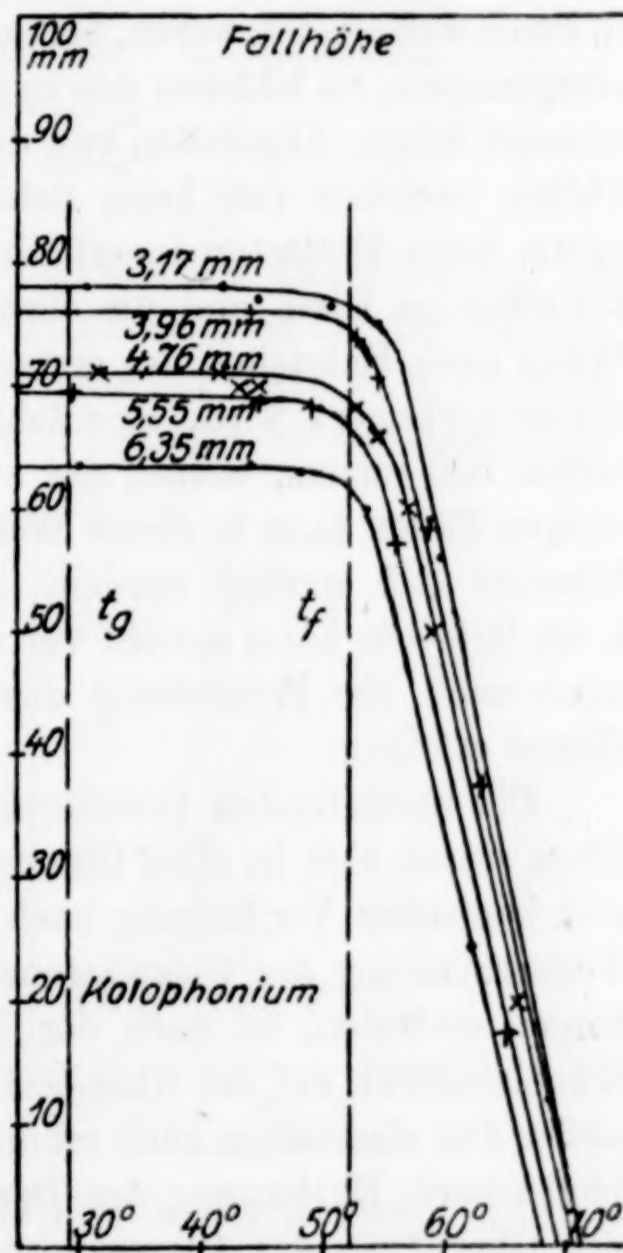


Fig. 5

¹⁾ H. HERTZ, Crelle's Journal 92 (1882), 156. Verh. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbefl. 61 (1882), 449; Verh. d. phys. Ges. zu Berlin 1882, S. 67.

dem der erste Riß auftritt. Dieser Druck bezieht sich auf die Mitte der kreisförmigen Druckfläche, welche entsteht, wenn eine Kugel an eine ebene Fläche des Glasstückes gedrückt wird.

Während in Gläsern bei Temperaturen tief unterhalb des Erweichungsintervalles die ersten Risse bei einem ganz bestimmten Druck auftreten und dadurch die Härte solcher Gläser von F. AUERBACH¹⁾ gemessen werden konnte, treten in der Nähe des Erweichungsintervalles die Sprünge in demselben Glasstück bei verschiedenen Drucken auf. Beispielsweise bildeten sich bei etwa 20° in Kolophonium die ersten Risse bei Gesamtbelastungen zwischen 1800 bis 2200 g, in Cholsäure bei Belastungen von 5400 bis 6000 g. Für Cholsäure ergeben sich aus diesen Belastungen für die Flächeneinheit Drucke von 12,73 bis 14,38 kg/mm². Es kam aber sowohl bei diesen als auch bei anderen Stoffen vor, daß die Glasplättchen, ohne daß zuvor Risse in ihnen aufgetreten waren, bei noch höherer Belastung in viele Stücke zersprangen. So bildeten sich in Selenplättchen in keinem Falle kreisförmige Risse. Abgesehen von dieser Ausnahme entstanden in vielen Fällen, nachdem sich beim Belasten ein kreisförmiger Riß gebildet hatte, beim Entlasten innerhalb des ersten Risses ein oder mehrere kreisförmige Risse und um ihren Mittelpunkt ein polygonaler Riß. Wenn nach Entstehen des ersten kreisförmigen Risses die Belastung weiter gesteigert wird, so wächst zuerst die Druckfläche über den ersten Riß hinaus, worauf der zweite kreisförmige Riß entsteht. In einigen Fällen kann in dieser Weise auch ein dritter und vierter kreisförmiger Riß erzeugt werden. Das Zerspringen des Glasplättchens beim Belasten kann sowohl vor dem Entstehen des ersten Risses als auch nach der Entstehung des dritten oder vierten kreisförmigen Risses erfolgen.

Die auftretenden kreisförmigen, meist aber nicht geschlossenen Risse setzen sich in allen Gläsern kegelförmig in die Glasschicht fort mit konischer Verjüngung nach der Oberfläche hin. Wenn bei der Beanspruchung des Glasplättchens noch keine plastischen Deformationen eintreten, ist nach der Bildung des ringförmigen Risses ein Kugeleindruck auf der Glasoberfläche nicht zu erkennen. Wenn aber außer den elastischen auch schon plastische Deformationen auftreten, bleibt nach Entfernung der Druckkugel ein ringförmiger Wulst auf der Oberfläche des Glases zurück, der die vertiefte Eindruckstelle umgibt. In Fig. 6a ist die Entstehung eines solchen Wulstes und des

¹⁾ F. AUERBACH, Wied. Ann. 43 (1891), 61; 45 (1892), 262; 53 (1894), 1000; 58 (1896), 357; Drudes Ann. d. Phys. 3 (1900), 108.

kreisförmigen Risses beim Eindringen der Kugel in die Glasoberfläche wiedergegeben. Ein Riß braucht sich aber beim Übergang aus dem ausgesprochen spröden Zustand in den halbspröden Zustand, bei dem schon plastische Deformationen auftreten, nicht zu bilden. Bei etwas höheren Temperaturen, bei denen Risse überhaupt nicht mehr auftreten, bildet sich ein Wulst nicht mehr aus, sondern die Oberfläche wird, wie Fig. 6b zeigt, wie eine gespannte Haut von der Kugel niedergedrückt. Diese Erscheinung tritt besonders auffällig bei den Versuchen mit Glasplättchen aus Phenolphthalein hervor.

Die Rißbildung, die als Indikator zur Bestimmung der Härte nach H. HERTZ dient, tritt bei Annäherung der Temperatur an die Temperatur t_g , bei der die Sprödigkeit verschwindet, so unregelmäßig auf, daß sie zur Härtebestimmung nicht benutzt werden kann.

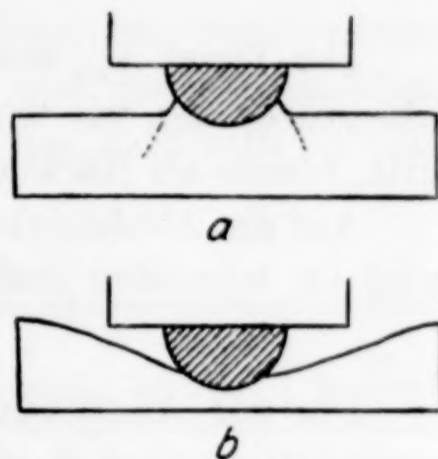


Fig. 6

Die Gesamtbelastung P ändert sich mit der Druckfläche F auf der Kurve P in Fig. 7, der Druck pro Flächeneinheit auf der Kurve p . Die Koordinaten dieser Kurve leiten sich aus der P -Kurve in folgender Weise ab. Legt man Gerade durch den Punkt o , so schneiden diese im allgemeinen die P -Kurve in zwei Punkten, denen gleiche p -

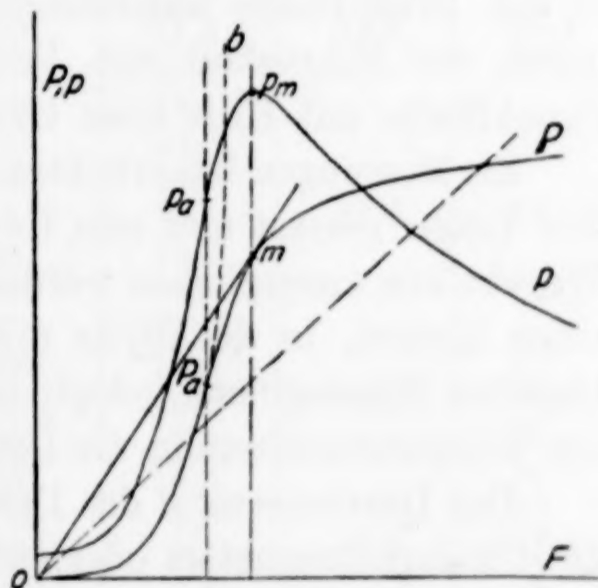


Fig. 7

Werte entsprechen. Nur eine Gerade om berührt die Kurve in einem Punkte. Für diese ist der Wert $P/F = p_m$ der maximale. Dieser maximale Druckwert kommt in folgender Weise zustande. Mit wachsender Last nimmt die Druckfläche durch elastische Deformationen des Glases auf der Kurve $o P_a$ zu und würde, wenn keine plastischen Deformationen auftreten, sich auf der gestrichelten Linie $P_a b$ weiter ändern. Kommt nun zur elastischen Deformation noch die plastische hinzu, so tritt dadurch eine stärkere Zunahme der Druckfläche mit wachsender Last P ein und F ändert sich mit wachsendem P nicht auf $P_a b$, sondern auf der Kurve $P_a m$. Im Punkte P_a muß also ein Wende-

punkt auftreten, der den Druck P angibt, bis zu welchem im Glase nur elastische Deformationen auftreten. Dieser Wendepunkt hat also eine ganz besondere Bedeutung. Auf der p -Kurve entspricht ihm der Punkt p_a . Außerdem tritt auf dieser Kurve bei größeren Werten von P und F ein ausgezeichneter Punkt p_m , ein Maximum auf, für das die Beziehung gilt:

$$\left(\frac{dP}{dF}\right)_{\text{elastisch}} = \left(\frac{dP}{dF}\right)_{\text{plastisch.}}$$

Der Druck p_a , der dem Wendepunkt P_a entspricht, bei dessen Überschreitung, wie wir sahen, die erste plastische Deformation auftritt, könnte als Härte des erweichenden Glases angesprochen werden.

Auf die Abhängigkeit der Drucke p_a und p_m von der Temperatur wird im folgenden noch zurückzukommen sein.

Das Versuchsverfahren

Der zur Ausführung der Messungen benutzte Apparat war im wesentlichen ähnlich dem von F. AUERBACH¹⁾ beschriebenen. Auf einem Wagebalken, an dessen einem Ende eine Wagschale hing, befand sich, in einer Schneide aufgehängt, ein kleiner Träger, auf den das zu untersuchende Glasplättchen von etwa 15 bis 20 mm Durchmesser und 2 mm Dicke aufgelegt wurde. Der Träger mit dem Glasplättchen wurde durch Aufschütten von Sand auf die Wagschale gegen eine ihm feststehende plankonvexe Drucklinse aus Glas gedrückt. Die in der Druckfläche auftretenden Erscheinungen konnten von oben durch ein Mikroskop mit Vertikalilluminator beobachtet und die Druckfläche mit Hilfe eines Okularmikrometers ausgemessen werden.

Zu Messungen bei erhöhten Temperaturen konnte ein Öfchen auf den Träger gesetzt und sein Gewicht durch ein Laufgewicht auf dem Wagebalken ausgeglichen werden. Das Glasplättchen wurde dann auf einen kleinen, in der Mitte des Öfchens auf einem Glasstück angebrachten Messingblock gelegt, in dem sich nahe unter der Oberfläche zur Temperaturmessung die Lötstelle eines Thermoelementes befand.

Der Durchmesser d der Druckfläche F konnte auf 0,2 Skalenteile des Okularmikrometers oder auf 0,0043 mm genau abgelesen, die Belastung P auf 1 g genau bestimmt werden, so daß der Druck pro Flächeneinheit $p = \frac{4P}{\pi d^2} \text{ kg/mm}^2$, der sich beispielsweise für einen mittleren Druck $P = 3000 \text{ g}$ und einen mittleren Druckflächendurchmesser $d = 0,430 \text{ mm}$ zu $20,7 \text{ kg/mm}^2$ ergibt, mit einem Höchstfehler von $\pm 0,42 \text{ kg/mm}^2$ oder $\pm 2\%$ behaftet sein kann.

¹⁾ F. AUERBACH, Wied. Ann. **43** (1891), 61.

Zur Bestimmung der P -Kurve wurde in folgender Weise verfahren. Nach einer Belastung wurde gewartet, bis die Druckfläche sich nicht mehr änderte. Bei tiefen Temperaturen ändert sich die Größe der Druckfläche nach wenigen Sekunden nicht mehr, während mit steigender Temperatur, bei Annäherung an t_g , diese Zeit bis zu 10 Minuten zunimmt.

Die Resultate

In der folgenden Tabelle 6 sind für Selen bei verschiedenen Temperaturen die Belastungen P in Gramm und die dazugehörigen Druckflächendurchmesser d in Skalenteilen des benutzten Okular-

Tabelle 6

Selen: $t_g^1) = 30,7^\circ \pm 0,6$ $t_f = 58,5^\circ \pm 0,5$

t°	P g	d Skt.	F mm ²	p kg/mm ²	p_a kg/mm ²	p_m kg/mm ²
17,4	686,9	11,7	0,0494	13,91	22,6	25,1
	1539,9	15,8	0,0901	17,1		
	2996,6	19,6	0,1386	21,6		
	6109,9	26,0	0,2439	23,1		
	7009,1	28,6	0,2951	23,8		
	7892,5	29,8	0,3204	24,6		
18,5	857,0	13,0	0,0610	14,1	22,6	25,1
	1703,0	16,0	0,0924	18,4		
	3102,0	20,8	0,1560	19,9		
	5576,0	25,0	0,2255	24,7		
	6534,0	27,0	0,2630	24,8		
	447,0	10,5	0,0398	11,3	19,3	20,4
26,8	1397,0	15,6	0,0878	15,9		
	2875,0	20,2	0,1472	19,5		
	5185,0	26,8	0,2591	20,0		
	6108,0	29,5	0,3139	19,5		
	439,0	11,0	0,0437	10,1	14,0	15,0
30,8	1295,0	17,0	0,1067	12,4		
	2757,0	23,0	0,1909	14,5		
	3692,0	26,2	0,2476	14,9		
	4481,1	28,2	0,2869	15,6		
	275,0	12,4	0,0555	5,0	6,2	6,4
37,0	547,0	16,0	0,0924	5,9		
	1418,0	25,0	0,2255	6,2		
	1738,0	29,4	0,3118	5,6		
	308,0	13,0	0,0609	5,1	5,0	5,2
39,2	660,0	19,0	0,1302	5,1		
	1294,0	28,2	0,2869	4,5		
	1580,0	35,0	0,4419	3,6		
45,0	173,0	16,0	0,0924	1,9	2,6	2,7
	377,0	22,0	0,1746	2,7		
	508,0	35,0	0,4419	1,4		
	42,0	12,5	0,0564	0,7	1,0	1,0
52,5	194,0	26,0	0,2439	0,8		

¹⁾ t_g bedeutet beim Selen die Temperatur des Durchbiegens eines Fadens von 0,7 mm Durchmesser und 4 cm Länge unter 5 g Belastung.

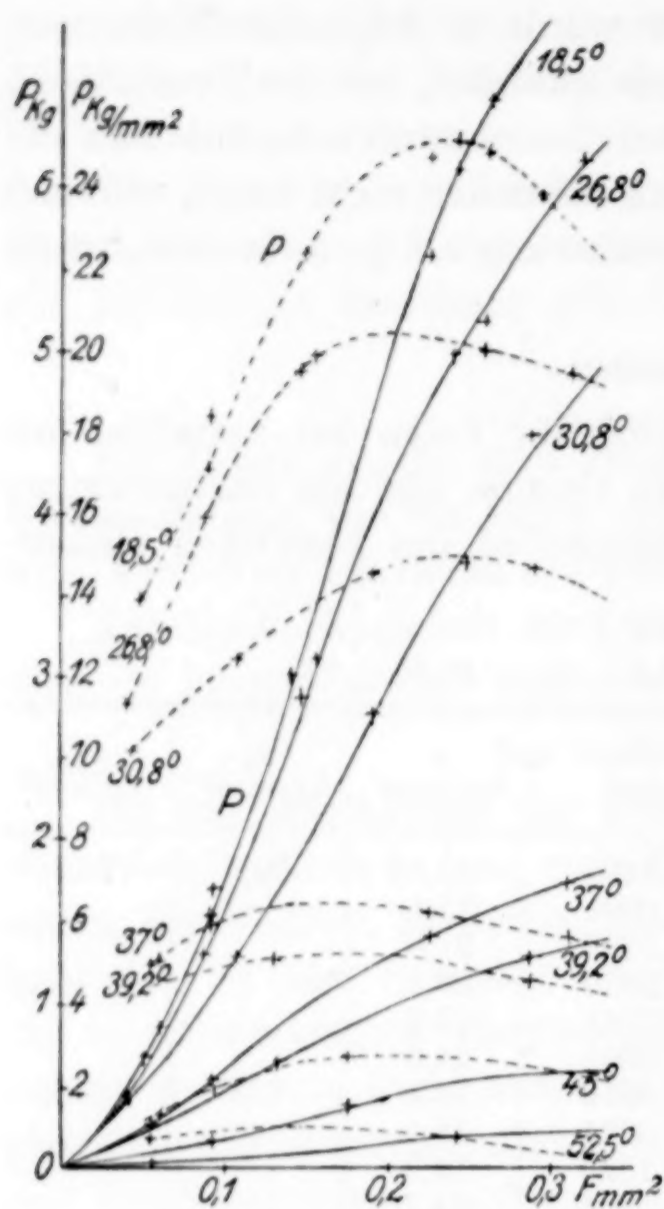


Fig. 8. Selen

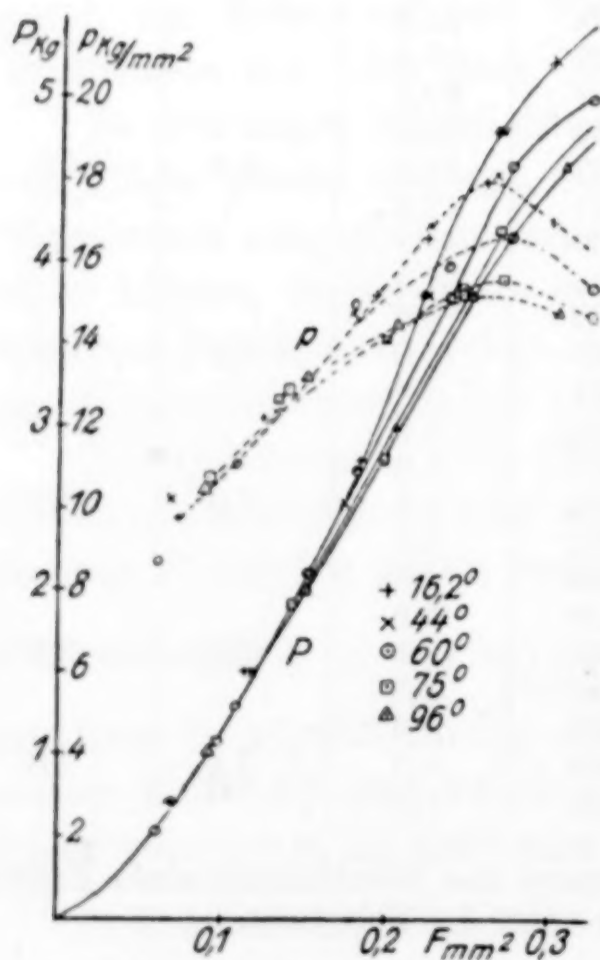


Fig. 9. Phenolphthalein

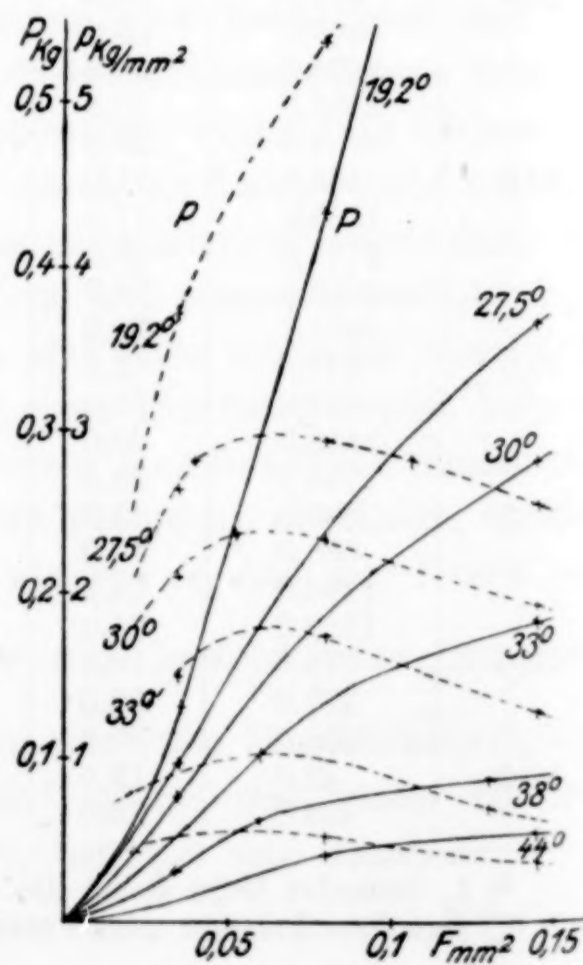


Fig. 10. Kolophonium

mikrometers, die Druckflächen F in Quadratmillimeter und die Drucke p in kg/mm^2 verzeichnet. Außerdem sind noch die Drucke p_a und p_m in kg/mm^2 angegeben, die der Fig. 8 entnommen sind.

In der Fig. 8 sind für Selen die P -Kurven voll ausgezogen und die p -Kurven gestrichelt dargestellt. Für Phenolphthalein und Kolophonium sind diese Kurven in der gleichen Weise in den Fig. 9 und 10 wiedergegeben.

Die P -Kurven und die pF -Kurven sind für die untersuchten drei Stoffe bei höheren Temperaturen weniger steil als bei tiefen Temperaturen. Das Maximum p_m der p -Kurven wird mit zunehmender Temperatur flacher. Für Kolophonium verschiebt sich p_m mit wachsender Temperatur zu kleineren Werten der Druckfläche.

Die Abhängigkeit der Drucke p_a und p_m von der Temperatur ist in der Tabelle 7 und in den Fig. 11, 12 und 13 wiedergegeben.

Tabelle 7

Selen			Phenolphthalein			Kolophonium		
t^0	p_a	p_m	t^0	p_a	p_m	t^0	p_a	p_m
	kg/mm ²			kg/mm ²			kg/mm ²	
17,4	22,6	25,1	16,2	16,3	18,0	19,2	8,05	8,92
18,5	22,6	25,1	44,0	16,3	18,1	27,5	2,70	2,96
26,8	19,3	20,4	60,0	15,4	16,6	30,0	2,15	2,38
30,8	14,0	15,0	75,0	14,7	15,6	33,0	1,55	1,80
37,0	6,2	6,4	85,5	14,6	15,3	38,0	0,94	1,02
39,2	5,0	5,2	96,0	14,5	15,2	44,0	0,54	0,55
45,0	2,6	2,7	—	—	—	—	—	—
52,2	1,0	1,0	—	—	—	—	—	—

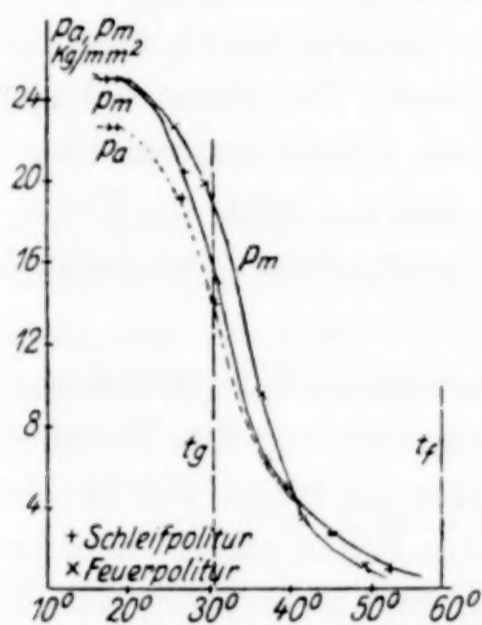


Fig. 11. Selen

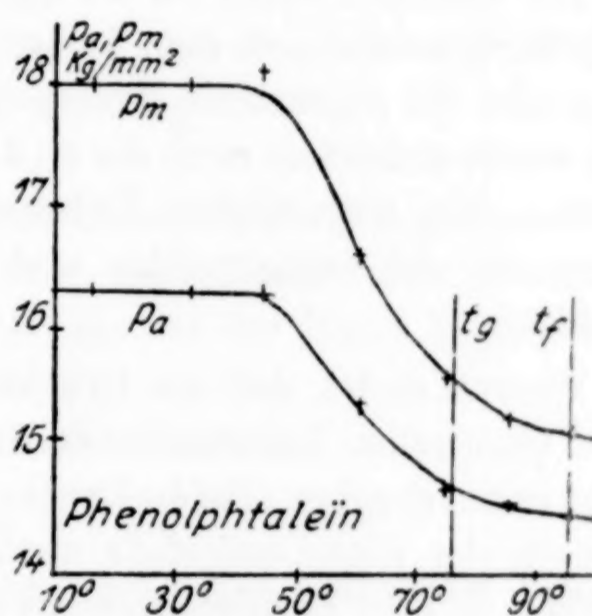


Fig. 12

Der Druck p_a , bei dessen Überschreitung die ersten plastischen Deformationen auftreten, und der maximale Druck p_m ändern sich in größerer Entfernung von der Temperatur der beginnenden Sprödigkeit t_g nach tieferen Temperaturen hin nicht mit der Temperatur wie aus der Fig. 12 zu ersehen ist. Mit Annäherung an die Temperatur t_g nehmen dann die Drucke p_a und p_m auf Kurven mit einem ausgesprochenen Wendepunkte ab. Dem entspricht eine maximale Ab-

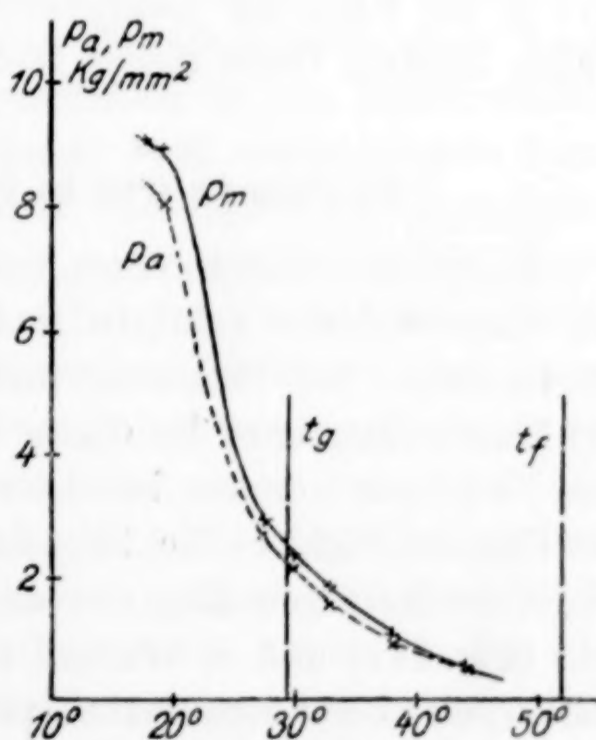


Fig. 13. Kolophonium

nahme der genannten Drucke bei der Temperatur des Wendepunktes. Mit weiter wachsender Temperatur sinken die Drucke p_a und p_m etwas langsamer ab, doch werden sie für Selen und Kolophonium bei der Temperatur t_f , bei der sich die ersten dünnen Fäden ziehen lassen, verschwindend klein. Beim Phenolphthalein haben sie dagegen bei der Temperatur t_f die noch recht erheblichen Werte $p_a = 14,5 \text{ kg/mm}$ und $p_m = 15,2 \text{ kg/mm}^2$. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß sich der Kugeleindruck im Glasplättchen aus Phenolphthalein nicht auf die nächste Umgebung der Kugel beschränkt, sondern die ganze Oberfläche des Plättchens sich schalenförmig einsenkt. Es scheint also beim Phenolphthalein, vielleicht durch Oxydation, eine Veränderung der Oberfläche stattgefunden zu haben.

Die Versuche waren für die drei untersuchten Stoffe an Plättchen ausgeführt, welche nach dem Aufschmelzen erstarrt waren, deren Oberfläche also die sogenannte Feuerpolitur besaß. Bei einem Selenplättchen wurde außerdem noch die zu drückende Fläche angeschliffen und poliert. Ein wesentlicher Unterschied der p_a - oder p_m -Werte des Selens für die Schleifpolitur und die Feuerpolitur war nicht festzustellen.

Wesentlich ist, daß die Drucke p_a , bei deren Überschreitung die ersten plastischen Deformationen auftreten, sich von den Drucken p_m wenig unterscheiden. Beide Drucke könnten im Sinne von H. HERTZ als Maße der Härte aufgefaßt werden. Die Härte nimmt also kontinuierlich in dem Erweichungsintervall ab und zwar schon von Temperaturen an, die noch im Sprödigkeitsgebiet liegen, und verschwindet erst in der Nähe der Temperatur t_f , bei der sich die ersten dünnen Fäden aus dem Glase ziehen lassen.

Die Form der Ritze im Erweichungsintervall der Gläser

In spröden Gläsern erzeugt eine unter genügender Belastung über die Glasoberfläche geführte Nadel eine Ritzbahn mit zersplitterter Begrenzung. Die Belastung muß wahrscheinlich so groß sein, daß die Elastizitätsgrenze des Glases überschritten wird. Die Randgebiete der Nadelspur können, besonders wenn die Nadel beim Ritzen mit der Glasoberfläche in Richtung der Strichführung einen spitzen Winkel bildet, völlig regelmäßig nur an der Oberfläche blättrig zersplittert sein (Fig. 14a) und es können, zumal bei senkrechter Nadelstellung, stellenweise besonders starke Sprunggebiete auftreten (Fig. 14b). Bei

hoher Belastung entstehen in der Strichrichtung auch tief ins Innere der Glasschicht eindringende Längsklüfte. Bei Temperaturen in der Nähe des Erweichungsgebietes sind die Ränder fein gezahnt (Fig. 14c) und außerdem treten oft feine hakenartige Sprunglinien auf (Fig. 14d).

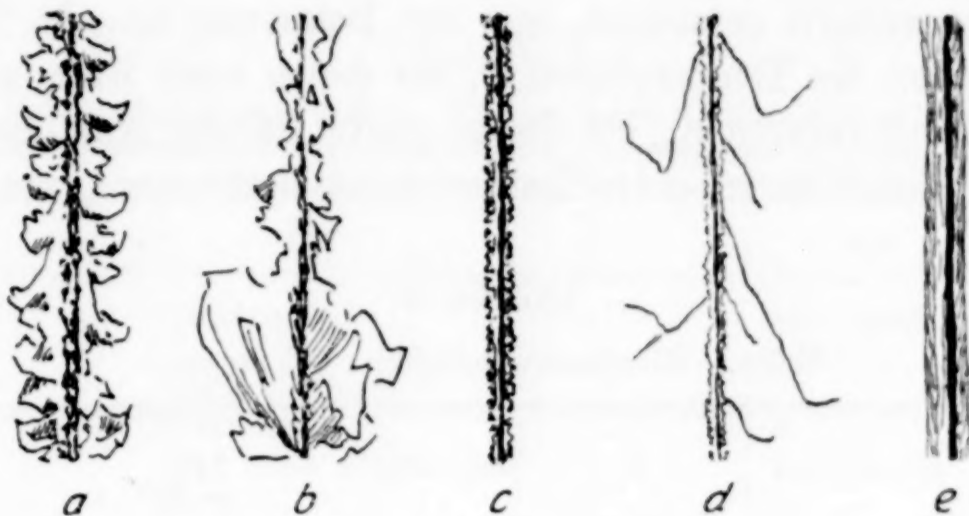


Fig. 14

In erweichten Gläsern entsteht eine vertiefte, glatt begrenzte Spur mit aufgeworfenen Rändern (Fig. 14e). Diese Randwulste bilden sich dadurch, daß die hochviskose Masse, die vor der Nadel liegt, bei Bewegung der Nadel zur Seite fließt.

Die Ausführung der Messungen

Zum Ritzen der Glasoberfläche wurde eine Stahlnadel benutzt, die in bestimmtem Winkel zur Glasoberfläche festgestellt werden konnte. Der Nadelhalter mit der Nadel trug einen Teller zum Auflegen von Gewichten und befand sich an dem einen Ende eines Wagebalkens, so daß die Nadel immer gleichmäßig an die Glasoberfläche angedrückt wurde. Der zu untersuchende Stoff wurde in etwa 3 mm dicker Schicht in die Höhlung eines Messingblocks eingegossen. Dieser Block konnte auf einer Schiene unter der Nadel hergezogen werden. Der schnelleren und besseren Temperatureinstellung wegen befand sich der Schlitten mit der Glasschicht im Wasser des Bades, so daß die Glasoberfläche unter Wasser geritzt wurde. Bei einer bestimmten Temperatur wurden für eine Belastung und eine Ritzgeschwindigkeit immer 5 Striche gemacht, die Glasschicht abgetrocknet und die Art der Strichbegrenzung unter dem Mikroskop festgestellt. Dann wurde der Schlitten mit der Glasschicht wieder in das Bad eingesetzt und dieses auf eine andere Temperatur gebracht.

Der Einfluß der Belastung, der Nadelstellung und der Ritzgeschwindigkeit auf die Temperatur des Verschwindens der Sprödigkeit

Wie zu erwarten war, wächst die Temperatur, bei der glatte Strichbegrenzungen entstehen, mit der Belastung an. In Tabelle 8 sind für Selen die Temperaturen t_r , bei denen noch Risse auftreten, und die Temperaturen t_b , bei denen glatte Ränder entstehen, angegeben. Die Mittel dieser beiden Temperaturen sind unter t_m verzeichnet.

Tabelle 8

Selen. Ritzgeschwindigkeit: 0,3 cm/sec

P g	t_r^0	t_b^0	t_m^0	$t_{ber.}^0$	Δt
100	12,0	24,0	18,0	18,7	+0,7
150	24,0	31,7	27,9	28,2	+0,3
200	31,7	32,5	32,1	32,0	-0,1
250	32,5	35,4	34,0	34,6	+0,6
300	35,4	37,3	36,4	36,4	$\pm 0,0$

Aus Fig. 15 ist zu ersehen, daß die Temperatur t_m^* in Abhängigkeit von der Belastung P einem Grenzwert zuzustreben scheint. Die

t_m P -Kurve läßt sich durch die Gleichung:

$$P(45,2 - t) = 2648,$$

die Gleichung einer Hyperbel, wiedergeben. Die nach dieser Gleichung berechneten Temperaturen $t_{ber.}$ unterscheiden sich, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, von den gefundenen Temperaturen t_m nur um wenige 0,1°. Die Kurve strebt der Temperatur 45,2° mit wachsender Belastung asymptotisch zu. Diese Temperatur liegt um etwa 15° höher als die Temperaturen

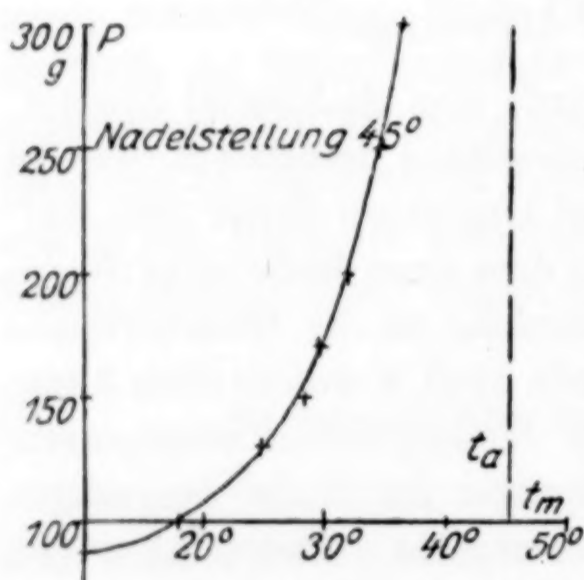


Fig. 15. Selen

der Wendepunkte auf der Isobare der spezifischen Wärme ($30,0^\circ \pm 0,4$), der Volumenisobare ($29,8^\circ \pm 0,3$) und der Isobare der Dielektrizitätskonstante ($29,9^\circ \pm 0,2$). Dagegen liegt die Temperatur, bei der für möglichst kleine Belastung keine Risse mehr entstehen, bei etwa 15° unterhalb der Temperatur t_w , bei der die Wendepunkte auf den Isobaren jener Eigenschaften liegen.

Die Temperaturen, von denen an glatte Strichbegrenzungen auftreten, wachsen außer mit der Belastung noch mit dem Winkel, den die Nadelrichtung mit der Glasoberfläche bildet, weil mit wachsendem Winkel der Druck pro Flächeneinheit zunimmt. Aus den beiden folgenden Tabellen ist dieser Einfluß deutlich zu ersehen.

Tabelle 9

Selen: Belastung: 300 g. Ritzgeschwindigkeit: 0,3 cm/sec

t°	Art der Strichbegrenzung bei einer Nadelstellung von:	
	45°	90°
32,7	splittrig	sehr splittrig
33,3	„	splittrig
33,5	wenig splittrig	„
34,6	Hakenrisse	„
36,8	sehr feine Hakenrisse	feinsplittrig
39,4	glatt	„
44,5	„	„

Tabelle 10

Kolophonium: Belastung: 70 g. Ritzgeschwindigkeit: 0,3 cm/sec

t°	Art der Strichbegrenzung bei einer Nadelstellung von:		
	45°	60°	90°
32,5	feinsplittrig	splittrig	sehr splittrig
33,5	„	„	splittrig
33,8	„	„	„
34,2	glatt	„	„
34,7	„	feinsplittrig	„
35,8	„	glatt	„
36,8	„	„	glatt

Beim Selen bewirkt ein Wachsen des Winkels der Nadelstellung um 45° eine Erhöhung der Temperatur, bei der glatte Strichbegrenzungen auftreten, um 7° bis 8° , beim Kolophonium eine Zunahme um $2,3^{\circ}$.

Auch die Geschwindigkeit, mit der die Nadel über die Glasoberfläche geführt wird, ist von Einfluß auf die Temperatur, bei der zuerst glatte Strichränder auftreten. Mit wachsender Ritzgeschwindigkeit wächst diese Temperatur recht erheblich an, wie aus der Fig. 16 für Selen zu ersehen ist.

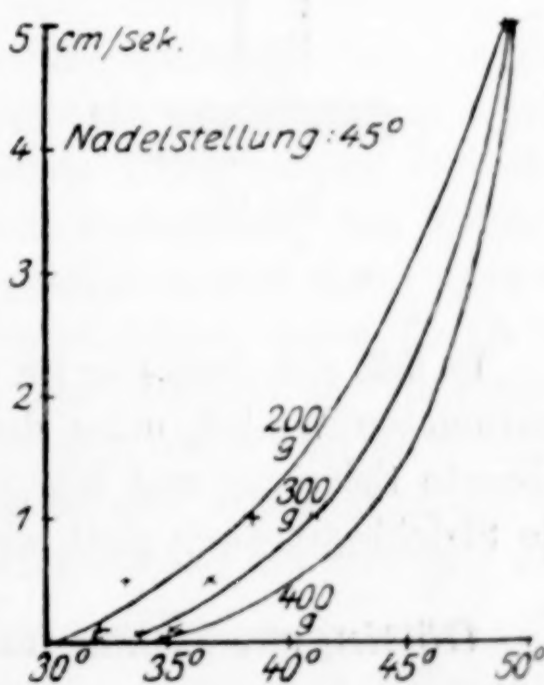


Fig. 16. Selen

Die Strichbegrenzung wird bei 30° glatt, also bei der Temperatur t_w für die physikalischen Eigenschaften, für eine Belastung von 170 g und eine Ritzgeschwindigkeit von 0,3 cm/sec.

Die Temperatur, bei der die Risse an den Rändern eines Striches verschwinden, wächst mit der Belastung der Nadel, mit dem Winkel, den die Nadel mit der Glasebene bildet, und mit der Geschwindigkeit, mit der die Striche erzeugt werden.

Zur Bestimmung der Temperatur t_w , bei der die Wendepunkte auf den Kurven der ersten Differentialquotienten der physikalischen Eigenschaften nach der Temperatur liegen, läßt sich der Indikator des Auftretens von Strichen mit glatten Begrenzungen nur dann verwenden, wenn bei der Ausführung der Striche für jene drei Variablen bestimmte Werte durch Übereinkunft festgelegt werden.

Auch für Silikatgläser kann das Verfahren der Bestimmung der Temperatur, bei der glatte Begrenzungen der Striche auftreten, angewandt werden. Zu diesem Zweck konnte das Probestück aus Bleisilikatglas in der in Fig. 17 angegebenen Weise in einem elektrischen Ofen mit einer Geschwindigkeit von 0,3 cm/sec unter einer mit 700 g belasteten Schneide hergezogen werden, die mit dem Winkel von 45° an dem Ende eines Quarzstabes angeschliffen war. In der folgenden Tabelle 11 ist für verschiedene Temperaturen die Art der Strichbegrenzung auf dem Bleisilikatglas angegeben.



Fig. 17

Tabelle 11

t°	Art der Strichbegrenzung
350	zersplittert
400	„
430	feinsplittrig
448	feine Hakenrisse
450	glatt
455	„
525	„
550	„
585	„

Es läßt sich auch hier für eine bestimmte Art der Schneide, einen bestimmten Winkel, unter dem sie die Glasfläche berührt, eine bestimmte Belastung und Ritzgeschwindigkeit die Temperatur, bei der die Strichbegrenzung glatt wird, bis auf wenige Grade feststellen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1930.

Zur Bildung des Chlorkalks

VON BERNHARD NEUMANN UND CARL KRÖGER

Mit einer Figur im Text

In einigen Arbeiten über die Konstitution des Chlorkalks ist von dem einen von uns mit Mitarbeitern¹⁾ gezeigt worden, daß bei der Chlorierung von reinem Kalkhydrat, im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen, wohldefinierte chemische Verbindungen entstehen, und zwar je nach den Versuchsbedingungen:

1. Die Verbindung $\left[3 \text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \right] 3 \text{H}_2\text{O}$, bzw. $5 \text{H}_2\text{O}$. Man erhält die Verbindung mit 5 Kristallwasser bei der Chlorierung eines reinen Kalkhydrates mit 3,75—4,0% Wasserüberschuß, wenn nicht ganz trockenes Chlorgas verwendet wird, dessen Wasserdampfpartialdruck oberhalb 5,8 mm liegt. Wird jedoch völlig trockenes Chlorgas verwendet, dessen Wasserdampfpartialdruck kleiner als 1,2 mm ist, so erhält man dieselbe Verbindung, aber nur mit 3 Mol Kristallwasser.
2. Die Verbindung $\left[\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \right] \text{H}_2\text{O}$; sie wird erhalten, wenn das Kalkhydrat bei Temperaturen unter 0° chloriert wird.

Die eindeutige Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgte nicht allein durch Analyse, sondern auch durch Bestimmung der Bildungswärme, die sich als konstante Größe erwies und für 1 Gramm-atom Chlor zu $8935 \text{ Cal} \pm 0,8\%$ festgestellt wurde, ferner durch Untersuchung des Verhaltens bei höheren Temperaturen (70—80°, Chlorid- und Chloratbildung), und durch Bestimmung des Kristallwassergehaltes. Letztere Bestimmung geschah sowohl durch direktes Austreiben des Wassers bei höheren Temperaturen, wobei die bis zu 200° ausgetriebenen Wassermengen zu den zwischen 200° und 600° austreibbaren sich verhalten wie 5:1 bzw. 3:1, weiter aber auch durch Dampfdruckmessungen, die das Vorhandensein echter Hydrate erwiesen, und zwar beträgt die Wasserdampftension des Hydrates mit

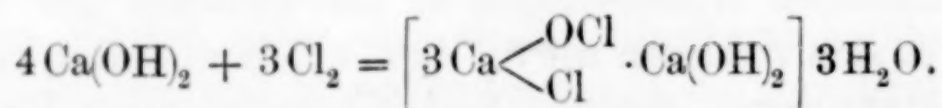
¹⁾ NEUMANN u. MÜLLER, Z. angew. Chem. **38** (1925), 193; NEUMANN u. HAUCK, Z. Elektrochem. **32** (1926), 20; NEUMANN u. HAEBLER, Z. Elektrochem. **35** (1929), 909.

5 Mol H_2O 5,8 mm, desjenigen mit 3 Mol H_2O 1,2 mm bei 31.5° . Die Verbindung $\left[\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \right] \text{H}_2\text{O}$ ergibt beim isothermen Abbau nur eine ständig fallende Druckkurve, eine Erscheinung, wie sie zuerst bei den Zeolithen beobachtet wurde, und wie sie von den Oxalaten des Lanthans, Cers, Thoriums und beim Strychninsulfat¹⁾ bekannt ist. Bei der Abgabe der flüchtigen Bestandteile bildet sich hier keine neue Kristallart, sondern die alte bleibt erhalten.

Damit eine Reaktion zwischen Chlor und Kalkhydrat überhaupt einsetzt, ist die Gegenwart einer, wenn auch noch so geringen Menge Wasser erforderlich.²⁾ Völlig trocknes Kalkhydrat und Chlor reagieren weder bei niedriger (unter 0°), noch bei höherer Temperatur ($30-40^\circ$) miteinander. Praktisch zeigt sich nun, daß mit steigender Wassermenge die Aufnahme des Kalkhydrats für Chlor bis zu einem Maximum bei $3.75-4.0\%$ Wasser ansteigt, was bewiesen wurde durch die direkten Chlorierungen³⁾, wie durch Messungen der Wärmetönungen.⁴⁾ Bei höheren Wassergehalten muß, wenn nur kurze Zeit abgeblasen wird, der im Chlorkalk verbleibende überschüssige Wasserrest den Chlorgehalt etwas herunterdrücken. Dabei entsteht aber immer genau die gleiche Chlorkalkverbindung $\left[3 \text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \right]$ mit dem entsprechenden Kristallwasser. Das beweisen unsere Messungen der Wärmetönungen, welche, bezogen auf 1 g Chlorkalk bei mehr als 4% Wasserüberschuß zwar etwas fallen, aber bezogen auf 1 g aufgenommenes Chlor zwischen $2-12\%$ Wasserüberschuß gleich bleiben. Ebenso wurde in allen Fällen das Verhältnis von chloriertem zu unchloriertem Kalk stets ganz gleich wie 3:1 gefunden. Außerdem ergibt der direkte Versuch, daß stets ein Chlorkalk mit 39% Bleichlor entsteht und die Kurve nach Erreichung des Optimums geradlinig waagerecht weiterläuft, wenn man durch genügend langes Abblasen den Wasserüberschuß beseitigt.

Die vorstehend kurz wiedergegebenen Tatsachen lassen sich nun zur Deutung des Vorgangs der Chlorkalkbildung wie folgt verwerten.

Der Chlorierungsvorgang verläuft summarisch in nachstehender Weise



¹⁾ TAMMANN, Lehrbuch d. heterogen. Gleichgew. 1924, S. 165.

²⁾ NEUMANN u. MÜLLER, l. c.; auch WINTERER, Z. angew. Chem. **15** (1902), 773.

³⁾ NEUMANN u. HAUCK, Z. Elektrochem. **32** (1926), 26.

⁴⁾ NEUMANN u. MÜLLER, Z. angew. Chem. **38** (1925), 195.

Die Gleichung befriedigt aber insofern nicht ganz, als aus ihr nicht hervorgeht, warum von den 4 Mol Kalkhydrat gerade das eine nicht chloriert wird. Auch ist aus der Gleichung die wichtige Rolle des Wassers nicht zu erkennen. Die eigentliche Reaktion bei der Chlorkalkbildung nimmt also sicher nicht den direkten Weg, wie er in der Bruttogleichung zum Ausdruck kommt, sondern verläuft über Zwischenstufen bzw. Zwischenreaktionen. Von letzteren werden erfahrungsmäßig diejenigen bevorzugt werden, die die kleinsten Energiemengen erfordern.

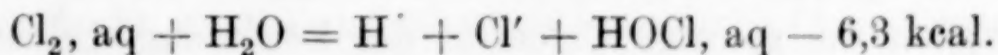
Die neueren Anschauungen über die Katalyse zeigen, daß in heterogenen Systemen die Reaktionen an den Phasengrenzen sich abspielen. Die Reaktion eines Gases mit einem festen Körper setzt also stets an solchen Stellen der Oberfläche ein, wo z. B. durch fremde Beimengungen das thermodynamische Potential Unstetigkeiten, in diesem Falle höhere Werte aufweist, die eine größere Reaktionsfähigkeit bedingen. Das trifft bei einer großen Zahl Reaktionen zu¹⁾, bei denen neue feste Phasen entstehen, z. B. der Reduktion des CuO ²⁾ und NiO ³⁾ durch Wasserstoff, der Vereinigung von Calcium mit Stickstoff zu Nitrid.⁴⁾ Bei der letzteren Reaktion kann die neue Phase auch von Fremdstoffen (Na) gebildet sein.

Beim Zusammentreffen von Chlorgas mit Kalkhydrat findet zunächst Adsorption statt. Bei etwas Wasserüberschuß ist ein feuchter Oberflächenfilm anzunehmen, der die Diffusion des Chlors erleichtert, wodurch es unter Bildung neuer Phasen (Zwischenverbindungen) zu immer tieferen Stellen gelangt.

Die Chlorierung des Kalkhydrats geht nun bei Temperaturen unter 0° und oberhalb 0° in etwas verschiedener Weise vor sich.

Bei Temperaturen über 0° tritt eine Lösung des gasförmigen Chlors in der wasserbenetzten Oberfläche des Kalkhydrats ein, auf welche dann die Reaktion mit dem Wasser folgt.

Über die bei der Reaktion von Chlor auf Wasser auftretenden Erscheinungen mit den zugehörigen Energiebeträgen hat W. A. ROTH⁵⁾ folgendes angegeben. JAKOWKIN fand bei Zimmertemperatur für die vollständige Hydrolyse des Chlors beim Umsatz mit Wasser



¹⁾ SCHWAB u. PIETSCH, Z. Elektrochem. **35** (1929), 573.

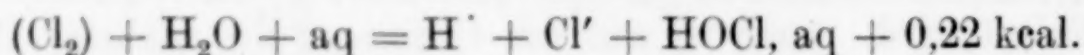
²⁾ PEASE u. TAYLOR, Journ. Amer. Chem. Soc. **43** (1921), 2179.

³⁾ HUGHES u. BEVAN, Proc. Roy. Soc. **117** (1928), 101.

⁴⁾ V. ANTROPOFF u. GERMAN, Z. phys. Chem. **137** (1928), 209.

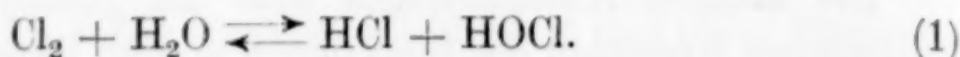
⁵⁾ W. A. ROTH, Z. Phys. Chem. A. **145** (1929), 289.

Aus unseren Messungen (NEUMANN und MÜLLER) ergibt sich für die vollständige Hydrolyse des gasförmigen Chlors

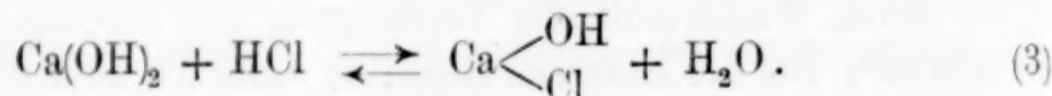
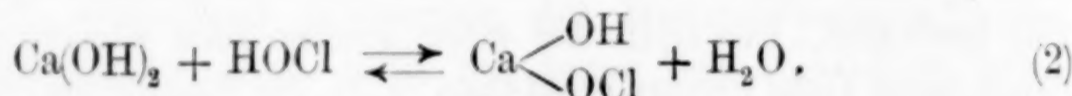


Also ist die Lösungswärme von 1 Mol Chlorgas zu nichthydrolysiertem $\text{Cl}_2, \text{aq} = + 6,3 + 0,22 = + 6,52 \text{ kcal}$. Die Lösungswärme des nicht hydrolysierten Chlors deckt also den Energieverbrauch des endothermen Vorgangs der Hydrolyse.

Nach obigen Gleichungen bilden sich also beim Zusammentreffen von 1 Mol Cl_2 mit 1 Mol H_2O je 1 Mol HCl und 1 Mol HOCl :

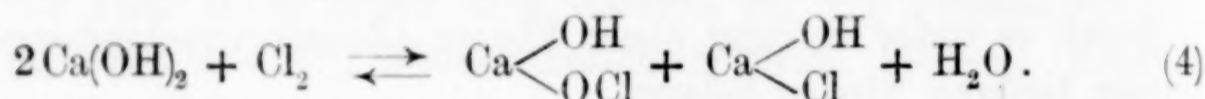


Da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Überschuß ist, so werden, da die Reaktion gleichzeitig erfolgt, sowohl die HCl , wie die HOCl , mit je einem Mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reagieren, und dabei werden sich nicht neutrale, sondern basische Salze bilden:



Die intermediäre Bildung von Calciumoxychlorid¹⁾ und von basischen Calciumhypochlorit ist schon von WINTELER²⁾ nachgewiesen worden.

Addiert man die Gleichungen (1)–(3), so ergibt sich



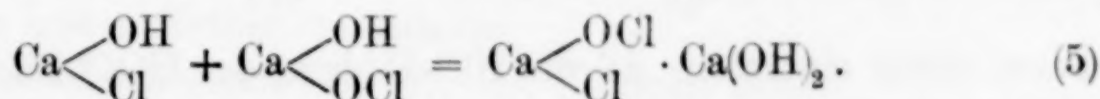
Da jedes Mol Kalkhydrat zur Chlorierung nur 1 Atom Chlor bedarf, so muß zunächst, damit die Reaktion in Gang kommt, das Chlormolekül in Atome gespalten werden. Diese Dissoziationsarbeit erfordert 58 kcal.³⁾ Die Spaltung des Chlormoleküls kann deshalb nicht im gasförmigen Chlor erfolgen, sondern ist energetisch nur durch Lösung des Chlors mit nachfolgender Hydrolyse gemäß der in den ersten Gleichungen angegebenen Weise zu erklären. Die oben entstandenen basischen Zwischenverbindungen können nun in zweierlei Weise weiter reagieren. Bei Temperaturen oberhalb 0° ist die Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Chlors in der Benetzungsschicht so erheblich, daß immer genügend Chlor an die Grenzen der festen Phasen

¹⁾ Vgl. auch STAHLSCMIDT, Dingl. Pol. Journ. 221, 243.

²⁾ WINTELER, Diss. Zürich 1902, 26; Z. angew. Chem. 15 (1902), 773.

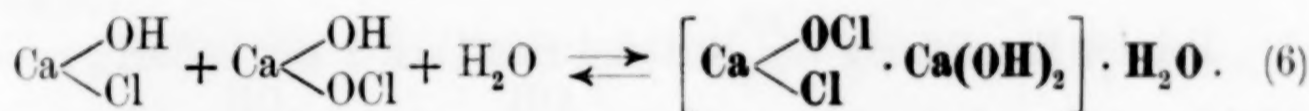
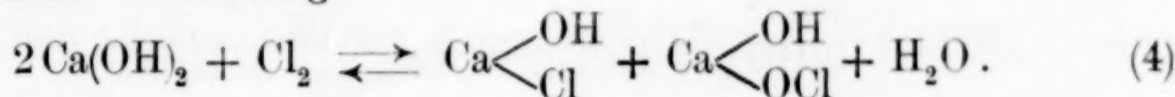
³⁾ EUCKEN, Lehrbuch d. Chem. Physik 1930, S. 879.

(sowohl Kalkhydrat, wie die beiden basischen Zwischenverbindungen) herankommen und dort in der später angegebenen Weise weiter reagieren kann. Außerdem tritt aber dort, wo die beiden Zwischenverbindungen $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ und $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ aneinandergrenzen, eine Reaktion zwischen beiden, bzw. eine Umlagerung in folgender Weise ein, wobei eine neue Verbindung entsteht, welche $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Molekül enthält.



Bei der Chlorierung bei Temperaturen unter 0° tritt nur die zuletzt genannte Umlagerung ein, weil nämlich das Wasser gefriert, wodurch die freie Beweglichkeit des Chlors, welche oberhalb 0° in der Benetzungsschicht des Kalkhydrats die weitere Chlorierung der basischen Zwischenverbindungen veranlaßt, hier unterbunden wird.

Die Gleichung (4) führt also unter 0° durch Umlagerung direkt zu folgender Verbindung:



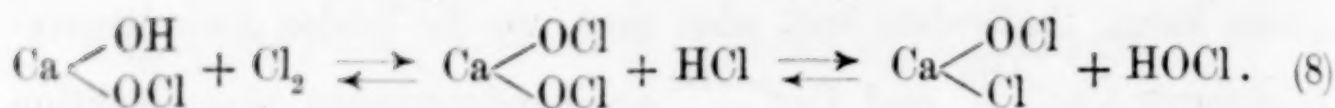
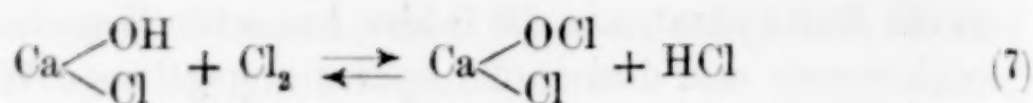
Das ist der unter 0° entstehende Chlorkalk.

Als Analogon zu dieser direkten Aufspaltung unter Bildung der basischen Verbindung kann vielleicht die von FRANKENBURGER und MAYERHOFER¹⁾ nachgewiesene Vereinigung von Wasserstoff und Eisen zu FeH_2 in einer Eisschicht angesehen werden, wo das Eis ebenfalls sozusagen als „Störsubstanz“ wirkt.

Da der Wasserdampfdruck des Eises bei 0° 4,5 mm, der des Tieftemperaturchlorkalks $\left[\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \right] \text{H}_2\text{O}$ bei 0° 3,4 mm beträgt, so wird sich nach und nach bis zu 1 Mol H_2O in den Komplex $\left[\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \right]$ als Gitterzwischenbestandteil einlagern.

Bei Temperaturen oberhalb 0° tritt außer dieser Umlagerung aber noch eine weitergehende Umsetzung ein, indem das in der Benetzungsschicht gelöste und ziemlich bewegliche Chlor auch noch mit den festen Phasen $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, bzw. $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ in folgender Weise weiterreagiert.

¹⁾ FRANKENBURGER u. MAYERHOFER, Z. Elektrochem. 35 (1929), 598.

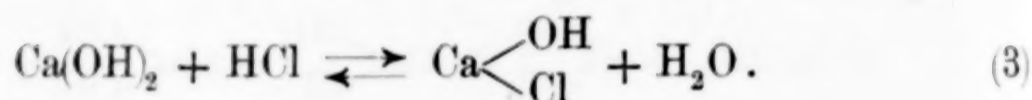
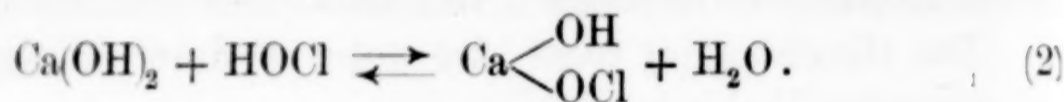


Eine Reaktion nach

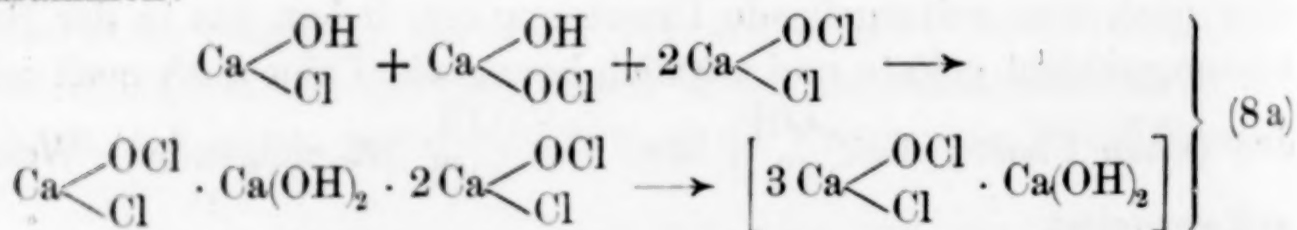


kann nicht eintreten, da die HCl-Bildung der HOCl-Bildung energetisch weit überlegen ist. Im chemisch reinen Chlorkalk wird tatsächlich, wie wir früher gezeigt haben, kein CaCl_2 angetroffen.

Die nach Gleichung (7) und (8) durch Angriff von zwei weiteren Mol Cl_2 neu entstehenden 1 Mol HCl und 1 Mol HOCl wirken nun in gleicher Weise wie in Gleichung (2) und (3) auf weiteres Kalkhydrat ein:

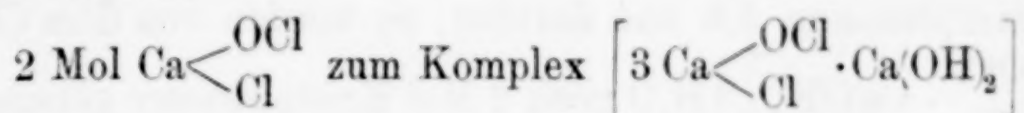


Bei der Einwirkung von HCl und HOCl auf 2 Mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nach Gleichung (2) und (3) bilden sich $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ und $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ unter Austritt von 2 Mol Wasser. Neu zuwanderndes Chlor chloriert wieder nach Gleichung (7) und (8) zu $2 \text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ unter erneuter Bildung von HCl und HOCl. Die Reaktionskette geht also immer weiter. Durch das überschüssige Wasser bildet sich mehr basisches Salz als durch den Diffusionsvorgang chloriert werden kann. Dieses basische Salz setzt sich nun beim Zusammentreffen mit 2 Mol $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ einerseits nach Gleichung (5) zu $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ um und tritt gleichzeitig mit den beiden Mol $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ zu dem Komplex $\left[3 \text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \right] 3 \text{H}_2\text{O}$ zusammen:



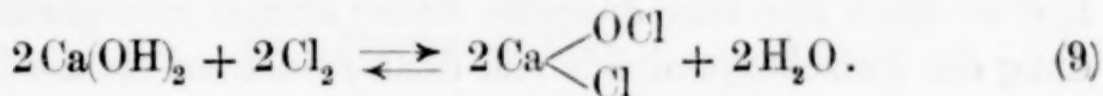
Die Chlorierung erfolgt also durch die basischen Salze und die unterchlorige Säure, die innerhalb der Reaktionskette immer wieder

entstehen. Die Kette reißt ab, wenn die basischen Verbindungen sich umlagern und mit

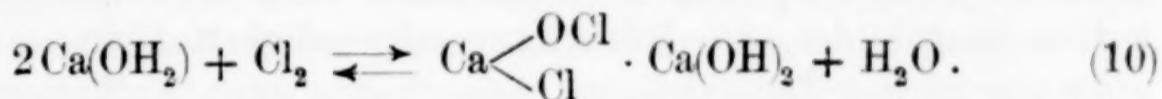


zusammentreten. Da stets überschüssiges oder bei der Reaktion freiwerdendes Wasser vorhanden ist, so wird hierdurch immer wieder die Bildung neuer Ketten veranlaßt.

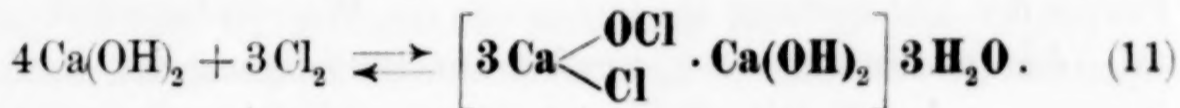
Aus den Gleichungen (7), (8), (2), (3) folgt also:



Hierzu kommt dann noch gemäß der Gleichung (8a) die primäre Einwirkung von 1 Mol Cl_2 auf 2 Mol Ca(OH)_2 nach Gleichung (4) und (6)



so daß sich summarisch der Komplex $\left[3 \text{ Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{Ca(OH)}_2 \right]$ direkt ergibt:



Das ist der oberhalb 0° entstehende Chlorkalk.

Dieses Hydrat entsteht jedoch nur, wenn der Wasserdampfdruck des Gases (bei Verwendung von trockenem Kalkhydrat) unterhalb 1,2 mm liegt. Im Verlauf

des Chlorierens und beim nachherigen Abblasen wird überschüssiges Wasser zwar bis auf geringe, analytisch meist nicht mehr nachweisbare Spuren entfernt. Beim isothermen Abbau machten sich diese Spuren aber doch noch bemerkbar und wir fanden¹⁾ beim oben genannten Chlorkalk im ersten

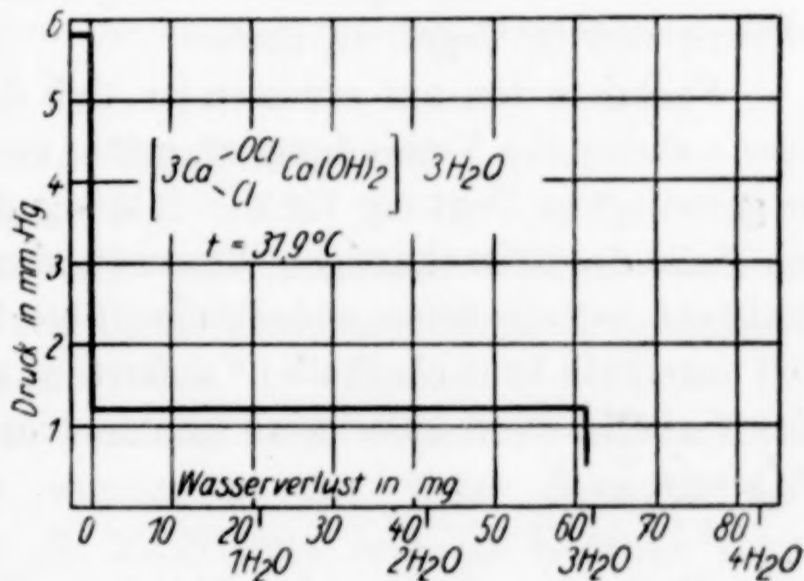


Fig. 1

Augenblick die Dampfspannung des Chlorkalks mit 5 Mol Kristallwasser. Nach Entfernung von 3 mg Wassers jedoch sank der Druck

¹⁾ NEUMANN u. HAEBLER, l. c.

diskontinuierlich auf 1,2 mm und gab nun richtig die Dampfspannung des Chlorkalks mit 3 Mol Kristallwasser (Fig. 1). Beträgt die Wasserdampfspannung 5,8 und darüber, so werden von dem Chlorkalk $\left[3\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2\right] 3\text{H}_2\text{O}$ noch 2 Mol Kristallwasser gebunden und es entsteht der gewöhnliche, dem Handelschlorkalk entsprechende Chlorkalk $\left[3\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2\right] 5\text{H}_2\text{O}$.

Die geringe Menge Wasser beim Chlorieren von trockenem Kalkhydrat spielt also eine doppelte Rolle; einmal ermöglicht sie die Bildung der Zwischenprodukte und dann erleichtert sie die Diffusion des Chlors zum Zwischenprodukt, an dessen Phasengrenzen die Chlorierung des reinen Kalkhydrats vor sich geht. Ist nur sehr wenig überschüssiges Wasser (weniger als 4%) vorhanden, so werden weniger Reaktionsketten ausgebildet, die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt, und damit auch der in der Zeiteinheit an einer bestimmten Kalkoberfläche erreichbare Chlorierungsgrad. Da außerdem beim Chlorieren mit trockenem Chlor etwas Wasser weggeführt wird, so ergibt sich für die Praxis der Chlorierung als Optimum ein Wasserüberschuß von etwa 4%, der gerade ausreicht, um bis zur Beendigung der Reaktion die Benetzung des Kalkhydrats aufrecht zu erhalten.

Chloriert man bei 30—40°, so genügt bei der leichten Beweglichkeit des Chlors in dem feuchten Oberflächenfilm (für die Laboratoriumsprobe) eine Dauer von 1 Stunde, dagegen geht bei Temperaturen von –10° oder –20° infolge der Störung durch die Eisbildung die Chlorierung erst in Tagen zu Ende.

Nachdem von uns erwiesen ist, daß der Chlorkalk eine wohldefinierte chemische Verbindung ist, geben vorstehende Darlegungen eine ungezwungene Deutung für die Bildung des Chlorkalks, sie erklären die Rolle des überschüssigen Wassers und machen die Entstehung und Existenz verschiedener einheitlicher Chlorkalkverbindungen plausibel die unterhalb bzw. oberhalb 0° auftreten; ebenso erläutern sie, warum das Verhältnis vom chlorierten zum unchlorierten Kalk immer 1:1 bzw. 3:1 sein muß.

Breslau, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1930

Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXX¹⁾**Zur Kenntnis des Systems $\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$**

Von GUSTAV F. HÜTTIG und RUDOLF MYTYZEK

Mit 2 Figuren im Text

1. Die untersuchten Präparate

Präparat A_1 [XXX]: 30 g TiNO_3 (MERCK) wurden in 1000 g Wasser aufgelöst und hierzu allmählich 400 cm³ einer reinen kohlensäurefreien Kalilauge zugesetzt. Hierauf wurde unter Eiskühlung in die Lösung eingeleitet ein Strom von Chlor, welches letzteres aus $\text{MnO}_2 + \text{HCl}$ hergestellt war. Nachdem kein Niederschlag mehr entstand und die über dem Niederschlag stehende Lösung vollständig mit Chlor gesättigt war, wurde mit 40 Liter Wasser dekantiert. Der Niederschlag setzt sich hierbei sehr langsam ab. Hierauf wurde filtriert und bis zur völligen Chlorfreiheit des Waschwassers gewaschen. Hierauf verblieb der Niederschlag 10 Tage im gewöhnlichen Exsikkator über 26%iger H_2SO_4 . — Die Farbe dieses Präparates ist braun [5 ng bis 4 ni]; die späteren Untersuchungen ergaben dessen analytische Zusammensetzung: $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 1,47 \text{H}_2\text{O}$.

Das Präparat A_2 [XXX] ist identisch mit dem Präparat A_1 , lediglich mit dem Unterschied, daß hier die Trocknung des ausgewaschenen Niederschlages während 4 Tagen im Vakuumexsikkator über einer 32%igen H_2SO_4 erfolgte und das Präparat hierauf während weiterer 12 Tage in einem gut verschlossenen Wägegglas bei Zimmertemperatur alterte. — Die Farbe dieses Präparates ist braun [4 ni bis 5 pl]; die späteren Untersuchungen ergaben dessen analytische Zusammensetzung mit Ti_2O_3 .

2. Die isobare Entwässerungskurve

($p = 10$ mm) des Präparates A_1 [XXX] ist in der gewohnten Weise, unter Verzicht auf alle tabellarischen Wiedergaben²⁾ in der Fig. 1 aufgenommen. Bei dieser experimentellen Untersuchung mußte berücksichtigt werden, daß der Bodenkörper beim Erwärmen nicht nur Wasser, sondern auch Sauerstoff abzuspalten vermag. Beide Vorgänge wurden in der Weise messend verfolgt, wie dies z. B. bei G. F. HÜTTIG und R. KASSLER³⁾ be-

¹⁾ Oxydhydrate XXIX: G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Koll.-Ztschr. zurzeit im Druck. — Oxydhydrate XXV: G. F. HÜTTIG u. A. PETER, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 190.

²⁾ Die tabellierten Werte sind aufgenommen bei R. MYTYZEK, Dissertation, Deutsche Technische Hochschule, Prag 1930.

³⁾ G. F. HÜTTIG u. R. KASSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 283.

schrieben ist. Im Schlußpunkt des Abbaues wurde in dem Bodenkörper der Gehalt an Tl nach WERTHER¹⁾ bestimmt und die diesem äquivalente Menge Tl_2O_3 wurde gleichgesetzt der Tl_2O_3 -Menge in der Einwage zu dem Abbau. Dies ist zulässig, da das Tl in dem Ausgangspräparat weder als Tl_2O noch als TlCl_3 , mit Rücksicht auf die Wasserlöslichkeit dieser Stoffe enthalten sein kann, noch auch als TlCl , mit Rücksicht auf die Anwesenheit großer überschüssiger Chlormengen bei der Darstellung des Präparates. Die Differenz zwischen der Einwage und der so ermittelten Tl_2O_3 -Menge gibt den Wassergehalt an. Auf diese Weise wurde die Zusammensetzung

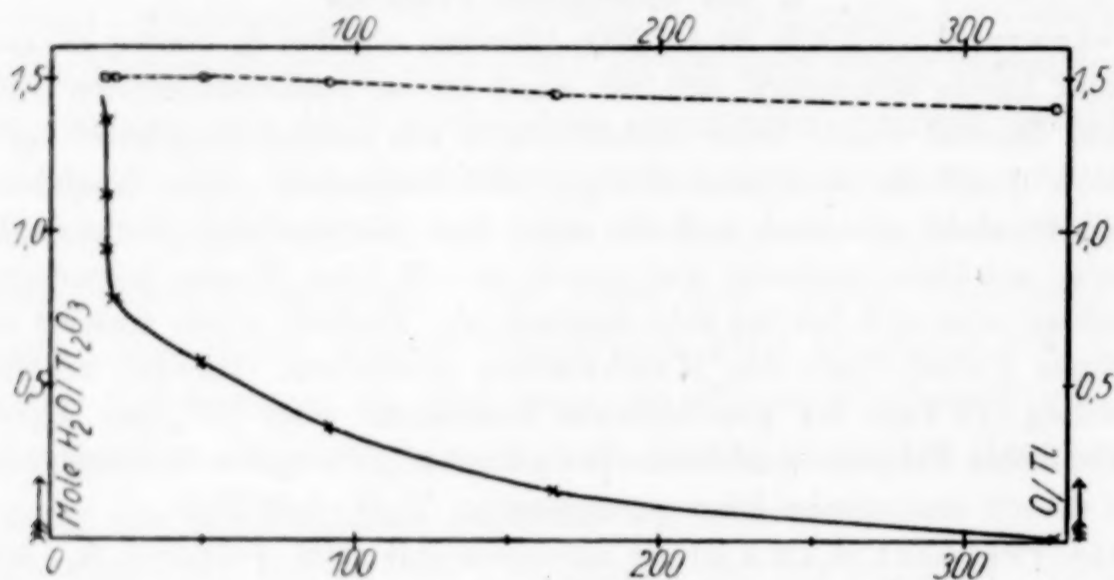


Fig. 1

des Präparates zu Beginn des Abbaues mit $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 1,47\text{H}_2\text{O}$ ermittelt. Eine direkte Wasserbestimmung — etwa durch Glühen der Substanz in einem trockenen Luftstrom und dessen Ableitung über gewogene CaCl_2 -Röhrchen — begegnet Schwierigkeiten; der Bodenkörper neigt bei einer solchen Behandlung zur Bildung schwer absetzbarer Aerosole. — Die Differenz zwischen der Abnahme des Gewichtes des Bodenkörpers während des gesamten Abbaues und der in der ursprünglichen Einwage enthaltenen Wassermenge gibt die während des Abbaues abgegebene Sauerstoffmenge. Demzufolge entspricht der Bodenkörper im Schlußpunkt der Entwässerung einer Zusammensetzung $\text{Tl}_2\text{O}_{2,81} = \text{TlO}_{1,40}$. Dadurch, daß die hier benützten tensieudiometrischen Methoden bei jeder einzelnen Druck-einstellung sowohl die gesamte Menge des abgegebenen Gases, als auch die Menge ihrer einzelnen Bestandteile Wasser und Sauerstoff anzugeben vermögen, war es auf diesem Wege möglich, nicht nur

¹⁾ G. WERTHER, Z. analyt. Chem. 3 (1864), 1; vgl. auch Z. analyt. Chem. 30 (1891), 342.

das Analysenresultat des Endproduktes zu kontrollieren, sondern auch den Verlauf der Abgabe des Wassers und des Sauerstoffes zu beschreiben.

In der Fig. 1 bezieht sich die gestrichelte Kurve auf die Veränderungen des Sauerstoffes im Bodenkörper in der Abhängigkeit von der Temperatur. Die auf der Ordinate angegebenen Werte zeigen an, wieviel Gramm Atome O auf 1 Grammatom Tl jeweils in dem Bodenkörper enthalten sind. Bereits unterhalb 90° wird eine geringfügige, aber deutlich wahrnehmbare Sauerstoffabgabe beobachtet, was mit den Angaben von WERTHER¹⁾ übereinstimmt. Oberhalb 100° steigert sich die Menge des abgegebenen Sauerstoffes. Die Abgabe erfolgt kontinuierlich.

Die in der Fig. 1 voll ausgezogene Kurve gibt die übliche Darstellung der Veränderungen des Wassergehaltes des Bodenkörpers. Man sieht, daß nur etwa 0,8 Mole H_2O (pro Mol Tl_2O_3) fester gebunden sind als dies einem bloß durch Adhäsion gebundenen Wasser entspricht. Diese 0,8 H_2O werden im Verlaufe der Temperatursteigerung kontinuierlich abgegeben; bei etwa 330° enthält das Präparat praktisch kein Wasser mehr; bei dieser Temperatur zeigen sich auch die ersten Anzeichen der Bildung eines durch Sublimation entstandenen Tl-Spiegels. Zwischen den abgegebenen Wassermengen und den gleichzeitig abgegebenen Sauerstoffmengen bestehen keinerlei stöchiometrische Beziehungen, wie sie etwa bei der Entwässerung von Präparaten der Systeme $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ beobachtet wurden (vgl. Abschnitt 4).

Nach den hier angegebenen Methoden wurde ferner festgestellt, daß das Präparat $\text{A}_2[\text{XXX}]$ aus nahezu wasserfreiem Tl_2O_3 besteht.

3. Die Debyeogramme

sind unter Mithilfe von Z. HERRMANN und CH. SLONIM an den Präparaten $\text{A}_1[\text{XXX}]$ und $\text{A}_2[\text{XXX}]$ in der gleichen Versuchsanordnung, wie sie schon früher²⁾ beschrieben wurde, aufgenommen worden. Zwischen diesen beiden Aufnahmen war ein wesentlicher Unterschied nicht festzustellen. Die Wiedergabe erfolgt in der in unseren Mitteilungen üblichen Weise in der Fig. 2.³⁾

¹⁾ GMELIN-KRAUTS Handbuch, 7. Aufl., Bd. IV, Abtlg. 1, S. 403—406.

²⁾ G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 364.

³⁾ Das Kristallgitter des wasserfreien Tl_2O_3 ist weitgehend aufgeklärt: V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH u. G. LUNDE, Norske Videnskaps-Akademie in Oslo. I. Matem.-Naturvid. Kl. 1925, Nr. 7, 5—59 [Chem. Zbl. 1925, II, 1127]. — W. ZACHARIASEN, Norske geologisk Tidsskr 9, Nr. 3—4 [Chem. Zbl. 1927, II, 11].

4. Auswertung

Die Thallium(III)oxydhydrate besitzen das Kristallgitter des wasserfreien Tl_2O_3 . Trotzdem das Wasser bei den jüngeren Präparaten verhältnismäßig sehr fest gehalten wird, ist es an keine bestimmten, im Gitter regelmäßig angeordneten Lagen gebunden.

Das Wasser wird bei der Entwässerung kontinuierlich, ohne die geringste Andeutung einer Stufe abgegeben.

Die Alterungsvorgänge bestehen hier in einer Lockerung des Wassers und einer Verminderung seiner Menge, bis schließlich in

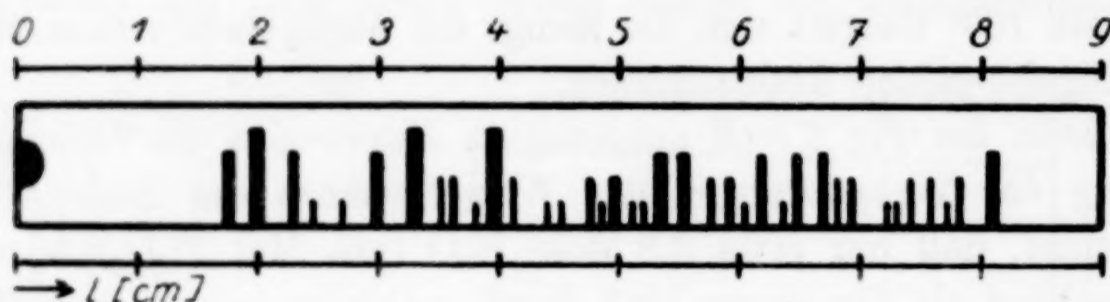


Fig. 2

laboratoriumsmäßig gut verfolgbaren Zeiten als Endprodukt wasserfreies Tl_2O_3 resultiert. Der qualitative Charakter der Entwässerungskurve bleibt während der verschiedenen Alterungszustände erhalten.

Bei dieser Sachlage ist es selbstverständlich, daß, je nach der Herstellungsart und dem Alter, Präparate erhalten werden, welche in bezug auf Menge und Festigkeit des gebundenen Wassers sehr verschieden sind; dementsprechend weichen auch die diesbezüglichen Angaben sehr stark voneinander ab.¹⁾

Man wird bei dieser gesamten Sachlage das in den Thallium(III)-oxydhydraten enthaltene Wasser keinesfalls als stöchiometrisch-chemisch gebunden bezeichnen können. Den bisherigen Angaben der anderen Autoren wird man entnehmen müssen, daß die Zu-

¹⁾ Nach A. GUTBIER u. W. DIETERLE, Z. Elektrochem. **29** (1923), 457 und den daselbst zitierten zahlreichen früheren Arbeiten entsteht bei der anodischen Abscheidung von Tl_2O_3 ein Präparat, das geringe Mengen Wasser in lockerer Bindung enthält. Nach R. J. MEYER, GMELIN-KRAUTS Handbuch, 7. Aufl., Bd. IV, Abtlg. 1 (1911), S. 403—406 wird auch beim Kochen der Thallium(III)-oxydhydrate nahezu vollständig wasserfreies Tl_2O_3 erhalten. Hingegen sollen nach CARNELLEY und WALKER, Journ. Chem. Soc. **53** (1888), 88 die bei Zimmertemperatur getrockneten Präparate einer Zusammensetzung $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ sehr nahe kommen. Eine ältere Angabe von CARNEGIE, Gmelin-Kraut l. c. bezüglich der Existenz eines Hydrates $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist der Überprüfung bedürftig. — Auch über die Festigkeit der Wasserbindung sind in der Literatur die verschiedenartigsten Angaben vertreten.

sammensetzung $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ als obere Grenze des Wassergehaltes möglicherweise von Bedeutung ist.¹⁾

In bezug auf die Art der Wasserbindung gleicht das System $\text{Tl}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ prinzipiell am meisten dem System $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$.²⁾ Ein Unterschied ist insofern vorhanden, als bei dem System $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$ der von einer Lockerung des Wassers begleitete Alterungsprozeß gleichzeitig mit einer stets fortschreitenden gittermäßigen Ordnung der SnO_2 -Moleküle begleitet ist, während bei dem System $\text{Tl}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ auch schon die jüngeren Präparate das Debyeogramm des fertigen Tl_2O_3 -Gitters zeigen.

Angesichts dieser verhältnismäßig einfachen Sachlage ist bei den Thallium(III)oxydhydraten kaum eine größere Mannigfaltigkeit zu erwarten, als sie durch einen einsinnigen Alterungsverlauf gegeben ist. Hingegen zeigen die wasserfreien Oxyde in bezug auf Farbe, Dichte und Aktivität je nach den Herstellungsbedingungen verschiedene Eigenschaften; ein älterer Versuch, diese verschiedenartigen Zustände auf die Existenz verschiedener Modifikationen zurückzuführen³⁾, konnte von den neueren Methoden nicht bestätigt werden. Aus unseren Beobachtungen, denen zufolge zumindest das wasserhaltige Tl_2O_3 schon unterhalb 90° Sauerstoff abzuspalten beginnt⁴⁾ und die Geschwindigkeit dieser Zersetzung sich mit steigender Temperatur vergrößert, wird man schließen müssen, daß auch schon bei Zimmertemperatur ein langsamer, vielleicht direkt noch nicht beobachtbarer Zerfall vor sich geht. Demnach würde dem Tl_2O_3 — etwa abgesehen von der Anwendung extrem hoher Sauerstoffdrucke — kein stabiles Existenzgebiet zukommen.

Die teilweise Abgabe von Sauerstoff bei der Entwässerung erinnert an das qualitativ gleiche Verhalten bei den Kobalt(III)oxydhydraten⁵⁾ und Nickel(III)oxydhydraten⁶⁾; die Übereinstimmung bezieht sich auch auf den Umstand, daß die Oxydhydrate das gleiche

¹⁾ CARNELLEY u. WALKER, l. c.

²⁾ Oxydhydrate VIII: A. GUTBIER, G. F. HÜTTIG u. H. DÖBLING, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **60** (1927), 1029.

³⁾ RABE, GMELIN-KRAUTS' Handbuch, l. c.

⁴⁾ Nach WERTHER, GMELIN-KRAUT. l. c., konnte eine solche Zersetzung des Oxydes schon bei 60° beobachtet werden. — Man wird annehmen müssen, daß sich verschieden stark gealterte Präparate verschiedenartig verhalten.

⁵⁾ Oxydhydrate XVII: G. F. HÜTTIG u. R. KASSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 279.

⁶⁾ Oxydhydrate XXV: G. F. HÜTTIG u. A. PETER, Z. anorg. u. allg. Chem. **189** (1930), 190.

Kristallgitter wie das Oxyd besitzen. Indessen darf aber eine grundlegende Verschiedenheit des Systems $\text{Tl}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ gegenüber den Systemen $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ nicht übersehen werden: Bei den letzteren Systemen ist der Entwässerungskurve die Existenz eines stöchiometrisch-chemischen Monohydrates zu entnehmen und bei der Entwässerung steht die abgegebene Menge Wasser zu der gleichzeitig abgegebenen Menge Sauerstoff in einem konstanten, von den stöchiometrischen Gesetzen geforderten Verhältnis; bei dem System $\text{Tl}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ trifft dies nicht zu.

Prag, *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1930.

Die spezifische Wärme, die Temperaturleitfähigkeit und die adiabatischen Temperaturänderungen im Erweichungsintervall der Gläser

Von G. TAMMANN und H. ELSNER v. GRONOW

Mit 12 Figuren im Text

Im folgenden werden die Resultate einer Untersuchung über die Abhängigkeit des Wärmeleitvermögens von der Temperatur im Erweichungsintervall der Gläser und über die Temperaturänderungen nach schnellen Druckänderungen mitgeteilt. Zur Berechnung des Wärmeleitvermögens und zur Berechnung der Temperaturänderungen nach schnellen Druckänderungen ist die Kenntnis der spezifischen Wärmen im Erweichungsintervall der Gläser notwendig. Zu ihrer Bestimmung wurde ein bisher noch nicht benutztes Verfahren angewandt.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme im Erweichungsintervall der Gläser

Aus den Differentialerhitzungskurven folgt, daß im Erweichungsintervall die Temperaturen des Kristalles und des Glases bei Temperaturen unter der des Erweichungsintervalles in gleicher Weise ansteigen, und daß erst im Erweichungsintervall die Temperatur des Kristalles schneller ansteigt als die des Glases. Auf Grund dieser Tatsache kann man aber nicht mit Sicherheit sagen, daß die spezifische Wärme des Glases schneller ansteigt als die des Kristalls. Denn das Temperaturleitvermögen sinkt im Erweichungsintervall des Glases ebenfalls stark ab, wodurch ein langsames Ansteigen der Temperatur des Glases im Vergleich zu der des Kristalls bedingt sein kann.

Allerdings liegen für Gläser, deren Erweichungsintervalle bei sehr tiefen Temperaturen liegen, Messungen der wahren spezifischen Wärme im Erweichungsintervall vor, nämlich für Glycerin¹⁾, Propylenglykol, Äthylalkohol, n-Propylalkohol²⁾ und Aceton³⁾, aber für Stoffe, deren Erweichungsintervalle zwischen 0 und 100° C liegen, fehlen solche Bestimmungen.

¹⁾ F. SIMON, Ann. d. Phys. (4) 68 (1922), 278.

²⁾ PARKS u. E. HUFFMANN, Journ. Phys. Chem. 31 (1927), 1846.

³⁾ K. K. KELLEY, Journ. Am. Chem. Soc. 51 (1929), 1145.

Die üblichen Methoden zur Messung der spezifischen Wärme versagen hier, denn es handelte sich darum, die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur in einem relativ kleinen Temperaturintervall von etwa 30° für Stoffe festzustellen, deren Wärmeleitfähigkeit sehr gering ist. Daher wurde eine dilatometrisch-kalorimetrische Methode zur Messung der spezifischen Wärme ausgearbeitet, die in der vorliegenden Form besonders geeignet ist für das Temperaturintervall von etwa 0° bis 100°.

Füllt man ein Dilatometer mit Glasstücken und einer Füllflüssigkeit und erwärmt es durch eine bestimmte elektrische Energie, die

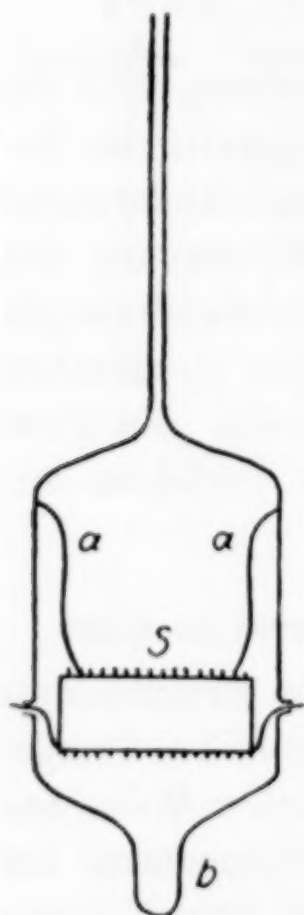


Fig. 1

mittels einer Heizspirale in das Dilatometer geführt wird, so kann man aus den in das Dilatometer geführten Kalorien und seiner Temperaturänderung, die sich aus der Volumenänderung seines Inhalts ergibt, die spezifische Wärme seines Inhalts berechnen, wenn die Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Füllflüssigkeit bekannt sind. Kennt man ferner die spezifische Wärme der Füllflüssigkeit und des Dilatometerkalorimeters, so läßt sich die spezifische Wärme des zu untersuchenden Glases berechnen. In Fig. 1 ist ein solches Dilatometerkalorimeter schematisch wiedergegeben. Auf einem Glasröhrchen *S* ist der Heizdraht, ein Platindraht, aufgewickelt, dessen Enden durch Einschmelzstellen in der Kalorimeterwand geführt sind. Das Glasröhrchen *S* hängt an den Glasbügeln *a*. Durch das zuerst offene Röhrchen *b* wurde das Dilatometer mit Perlen von 1 bis 2 mm Durchmesser des zu untersuchenden Glases angefüllt, darauf das Röhrchen zugeschmolzen und

das Dilatometer nach Auspumpen mittels eines Dreiwegehahnes mit Wasser gefüllt.

Wenn g_1 Gramm Glas und g_2 Gramm Wasser, deren Ausdehnungskoeffizienten α_1 und α_2 sind, das Kalorimeter erfüllen, und K Kalorien in das Kalorimeter geführt werden, wodurch eine Volumenvergrößerung Δv eintritt, und die Ausdehnung des Dilatometergefäßes für 1° Δv_1 beträgt, so ist die Temperatursteigerung des ganzen Kalorimeters

$$\Delta t = \frac{\Delta v}{g_1 \alpha_1 + g_2 \alpha_2 - \Delta v_1} \quad (1)$$

Die in das Kalorimeter gesteckte elektrische Energie in gcal ist gleich der Summe der Änderungen der Wärmeinhalte des zu unter-

suchenden Glases, der Füllflüssigkeit und des Glasdilatometers. Bezeichnet c_g die spezifische Wärme des zu untersuchenden Glases, c_w die des Wassers und W die Änderung des Wärmehalts des Dilatometergefäßes für 1° , so gilt

$$K = \Delta t \cdot g_1 \cdot c_g + \Delta t \cdot g_2 \cdot c_w + \Delta t \cdot W,$$

woraus sich die spezifische Wärme des zu untersuchenden Glases ergibt:

$$c_g = \frac{K}{\Delta t \cdot g_1} - \frac{g_2 \cdot c_w + W}{g_1}. \quad (3)$$

Wenn die Ausdehnungskoeffizienten α_1 und α_2 in einem Temperaturintervall von etwa 3° als unabhängig von der Temperatur angenommen werden können und für Δv_1 dasselbe zutrifft, so ist das Gesamtvolumen unabhängig von der Verteilung verschieden temperierter Schichten in dem Dilatometer. Solange jene Bedingung zutrifft, wird Δv unabhängig davon sein, ob größere oder kleinere Mengen etwas höher erwärmter Flüssigkeit sich in den oberen Teilen des Dilatometergefäßes befinden.

Bei der Ausführung der Messungen hing das Dilatometer in einem Luftbade, das von einem Wasserbade umgeben war, dessen Temperatur unter Rühren bis auf $0,02^\circ$ während der Versuchszeit von etwa 20 Minuten unverändert gehalten wurde. Das Dilatometer selbst ist ein empfindliches Thermometer. Bei einem Durchmesser der Kapillare von 0,7 mm und einem Volumen des Dilatometergefäßes von 36 cm^3 entsprach ein Skalenteil etwa $0,04^\circ$. Der Platinheizdraht hatte einen Widerstand von $6,483 \Omega$ bei 18° . Die Spannung an seinen Enden konnte bis auf $0,1\%$ gemessen werden, die Stromstärke auf $0,1\%$ und die Zeit bis auf $0,05\%$. Dementsprechend war die dem Strom äquivalente Anzahl gcal bis auf 0,1 gcal bestimmt.

Bei einer Füllung des Kalorimeters mit 35,62 g Wasser wurde für verschiedene Wattsekunden die Bestimmung der Wärmekapazität des Dilatometers in folgender Weise ausgeführt. Zunächst wurde das Dilatometer in ein Wasserbad konstanter Temperatur getaucht und der Flüssigkeitsmeniskus im Dilatometer bei der Temperatur ϑ notiert. Da die Abhängigkeit des Wasservolumens von der Temperatur bekannt ist, so können für beliebige Stände des Wassermeniskus im Dilatometerrohr die entsprechenden Temperaturen angegeben werden. Die gesuchte Temperatur ϑ_1 ergibt sich zu

$$\vartheta_1 = \vartheta + \frac{\Delta v}{g_2 \alpha_2 - \Delta v_1}. \quad (4)$$

Ist K die eine Temperaturerhöhung um $\vartheta_1 - \vartheta$ bewirkende Kalorienzahl, dann ist die zur Erwärmung des Kalorimeters um 1° gebrauchte Energie $\frac{K}{\vartheta_1 - \vartheta}$ gcal. Zieht man von diesem Wert die Wärmekapazität des im Kalorimeter enthaltenen Wassers $g_2 \cdot w_2$ ab, so erhält man den Wärmeinhalt W des Glasgefäßes. Zu seiner Bestimmung wurden acht Versuche ausgeführt, die, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, einen W -Wert von $5,98 \pm 0,1$ gcal ergaben.

Δv mm ³	K	ϑ °C	ϑ_1 °C	$\vartheta_1 - \vartheta$ °C	$\frac{K}{\vartheta_1 - \vartheta}$	W
2,96	25,3	15,48	16,09	0,61	41,5	5,90
5,18	41,6	16,09	17,09	1,00	41,6	6,00
7,29	54,1	16,98	18,28	1,30	41,6	6,00
5,31	35,9	18,75	19,61	0,86	41,7	6,10
5,60	35,3	19,81	20,66	0,85	41,5	5,90
12,08	71,2	20,67	22,38	1,71	41,65	6,05
6,52	35,8	22,55	23,41	0,86	41,6	6,00
7,01	35,7	23,40	24,26	0,86	41,5	5,90

Ein Beispiel der Messung der spezifischen Wärme von Selenglas ist im folgenden angegeben für eine Füllung des Kalorimeters mit

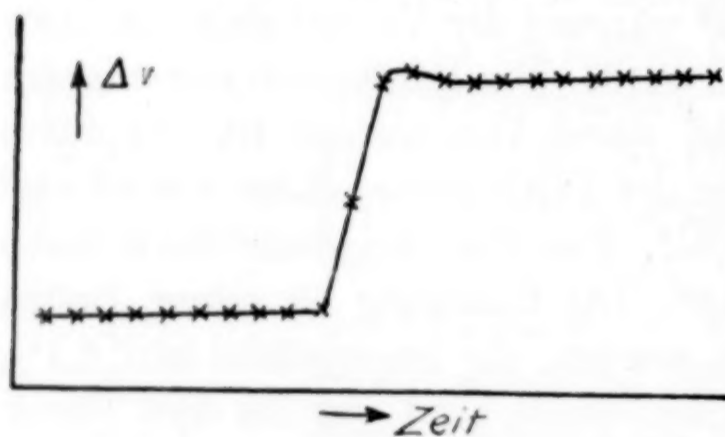


Fig. 2

$\delta_1 = 83,666$ g Selenglas und $15,214$ g Wasser. Für diese Füllung ergab sich die Änderung des Meniskus im Dilatometer bei der Einführung der elektrischen Energie von $38,5$ gcal zu $43,4$ mm Fig. 2. Hieraus ergibt sich Δv zu $16,65$ mm³. Aus Gleichung (1) folgt dann

$$\Delta t = \frac{16,65}{83,666 \cdot 0,1106 + 15,214 \cdot 0,363 - 0,87} = 1,20^\circ.$$

Hier ist $\alpha = 0,1106$ mm³ pro 1 g¹⁾, $\alpha_2 = 0,363$ ²⁾ und $\Delta v_1 = 0,87$ mm³ pro 1° . Damit ergibt sich die spezifische Wärme des Selenglases c_g nach Gleichung (2) zu

$$c_g = \frac{38,5}{83,666 \cdot 1,20} - \frac{0,998 \cdot 15,214 + 5,98}{83,666} = 0,130.$$

¹⁾ G. TAMMANN u. A. KOHLHAAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 67.

²⁾ E. THIESEN, B. SCHEEL u. B. DISSELHORST, Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3** (1900), 69.

In dieser Weise wurden für eine Reihe von Temperaturen zwischen 20° und 42° die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte für c_g ermittelt.

Spezifische Wärme c_g des Selenglases:

$3,0^\circ$	$4,4^\circ$	$11,8^\circ$	$16,5^\circ$	$20,5^\circ$	$29,3^\circ$
0,072	0,067	0,070	0,075	0,077	0,081
$29,6^\circ$	$31,2^\circ$	$32,0^\circ$	$32,8^\circ$	$38,0^\circ$	$41,7^\circ$
0,089	0,132	0,127	0,124	0,131	0,130

In den Gläsern, deren spezifische Wärme nach dem beschriebenen Verfahren bestimmt werden soll, dürfen keine Spannungen vorhanden sein, da sonst das Glas, wenn seine Temperatur bis ins Erweichungsintervall erhöht wird, sein Volumen merklich verkleinert. Daher hat man vor Beginn der Messungen das Dilatometer bis auf eine Temperatur des Erweichungsintervalles zu bringen und dann erst mit den Bestimmungen bei Temperaturen, die unterhalb der des Beginns des Sprödewerdens liegen, zu beginnen. Wenn sich im Dilatometer 84 g abgeschreckten Selens befanden und man das Dilatometer von 20° auf 42° erwärmte, so trat eine langsame, während einer Stunde anhaltende Verkleinerung des Volumens um etwa 10 mm^3 ein, die auf Entspannung in den Selenglasperlen zurückzuführen ist, da diese Volumenverkleinerung bei einem zweiten Erwärmen auf 42° nicht mehr auftrat.

Vergleicht man die neuen Bestimmungen der spezifischen Wärme des Selens zwischen 18° und 38° mit den Bestimmungen von BETTENDORF und WÜLLNER¹⁾, die für die spezifische Wärme drei Werte angaben, so ist der Wärmeinhalt des

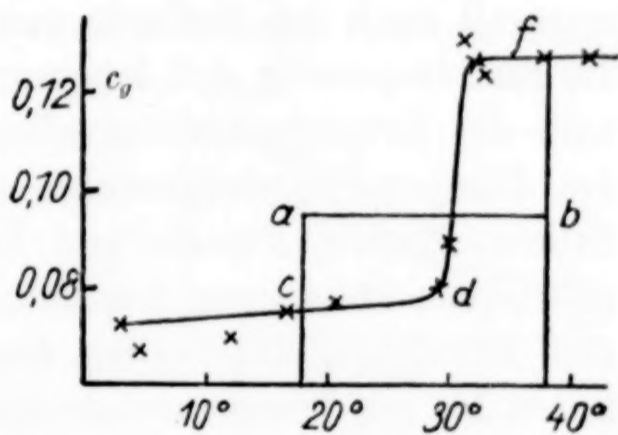


Fig. 3

Selens in diesem Temperaturintervall nach BETTENDORF und WÜLLNER gleich dem Rechteck unter der Horizontalen ab der Fig. 3 = 1,90 cal und der Wärmeinhalt des Selens nach den neuen Bestimmungen gleich dem Flächeninhalt unter der Kurve cdf = 1,96 cal. Der Unterschied beträgt nur 3%.

Die spezifische Wärme des Kolophoniums

C_p beginnt bei 26° schneller an zu wachsen, wie aus folgender Tabelle und Fig. 4 zu ersehen ist. Für dieses Kolophonium wurde t_g zu $28,3^\circ$ ermittelt.

¹⁾ B. BETTENDORF u. B. WÜLLNER, Pogg. Ann. 133 (1868), 306.

4,0°	16,7°	17,4°	22,6°	25,0°	26,4°	28,2°
0,260	0,272	0,275	0,301	0,305	0,335	0,380
30,0°	30,0°	30,4°	33,0°	34,0°	37,4°	39,2°
0,390	0,399	0,397	0,412	0,406	0,420	0,428

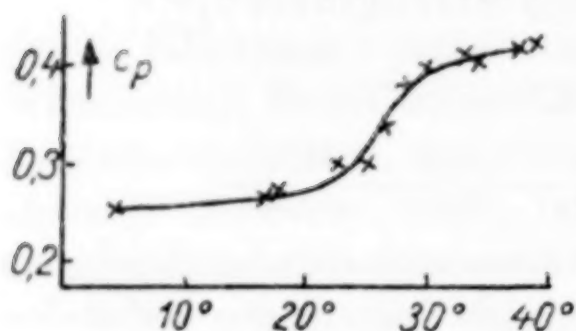


Fig. 4

Auch beim Selen und Kolophonium findet sich ein Anstieg der spezifischen Wärme im Erweichungsintervall ähnlich wie beim Glycinglas, Äthylalkohol, Aceton und Propylalkohol.

Die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur im Erweichungsintervall der Gläser

Auf den Differentialerhitzungskurven von Gläsern bleibt die Temperatur des Glases im Erweichungsintervall hinter der des Vergleichsstoffes merklich zurück. Dieses Zurückbleiben kann auf ein Anwachsen der spezifischen Wärme oder auf eine Abnahme des Wärmeleitvermögens im Erweichungsintervall zurückgeführt werden. Bei der Messung der spezifischen Wärme von Glycinglas im Erweichungsintervall nach der Methode von W. NERNST wurde beobachtet, daß die Endtemperatur sich langsamer herstellte, als oberhalb und unterhalb des Erweichungsintervalles.¹⁾ Eine sehr langsame Einstellung des Temperaturgleichgewichts im Erweichungsintervall von Selen, Salicin, Brucin, Piperin und Kolophonium wurde auch bei dilatometrischen Messungen des Volumens dieser Gläser beobachtet.²⁾ In den Erweichungsintervallen dieser Gläser ergaben sich Ausgleichszeiten bis zur Temperaturgleichheit, die etwa viermal so groß waren wie die unterhalb und oberhalb des Erweichungsintervalles. Die Bestimmung dieser Ausgleichszeiten ist mit sehr großen Fehlern behaftet, weil die Differenz der Temperatur des Glases und der des Bades nach einer Exponentialfunktion abklingt und den Ausgleichszeiten kleine Temperaturdifferenzen entsprechen, deren Beträge stark schwanken können, wodurch sehr große Unterschiede in den Ausgleichszeiten bedingt werden. Aus diesen qualitativen Beobachtungen kann man erst recht keine Aussagen über die Form der Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur ableiten. Um hierüber

¹⁾ B. GIBSON u. B. GAUQUIE, Journ. Am. Chem. Soc. **45** (1923), 93.

²⁾ G. TAMMANN u. A. KOHLHAAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 58.

etwas Genaueres zu erfahren, wurde eine möglichst einfache Methode gewählt, welche die Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen gestattet.

Das Glas mit zentral eingeschmolzenem Thermoelement wurde zuvor auf Temperaturen gebracht, die im oder in der Nähe des Erweichungsintervalls lagen und darauf in ein Wasserbad, dessen Temperatur immer um $1,1^\circ$ tiefer als die des Glases lag. Im Wasserbade, das mit gleichbleibender Geschwindigkeit gerührt wurde, änderte sich die Temperatur um höchstens $\pm 0,02^\circ$ in 15 Minuten während der Abkühlung. Die Abhängigkeit der Temperatur im Glas von der Zeit wurde mittels des Kupfer-Konstantan-Elementes und eines Spiegelgalvanometers bestimmt (Empfindlichkeit etwa 10 mm für 1° , Ablesegenauigkeit 0,1 mm). Je etwa 30 cm^3 der Gläser Selen und Salicin wurden in einen sehr dünnwandigen Zylinder aus Aluminium gebracht, um Rißbildung in den Gläsern und Ablösung von der Gefäßwand zu vermeiden. Bei Kolophonium mußte ein Gefäß aus Hartgummi benutzt werden, weil dessen Ausdehnungskoeffizient dem des Kolophoniums nahekommt, wodurch die Rißbildung im erstarrenden Kolophonium vermieden wurde.

Auf den Abkühlungskurven ändert sich die Temperatur in den ersten 2 Minuten sehr wenig und erst nach 4 Minuten tritt ein schnelleres Abfallen der Temperatur ein. Der weitere Verlauf der Abkühlungskurven entspricht einer Exponentialfunktion. In Fig. 5 bezieht sich die Abkühlungskurve 3 auf einen Stoff von schlechterem Wärmeleitvermögen, die von zwei auf einen Stoff mit besserem. Verlängert man den Teil der Abkühlungskurven, der nach der Exponentialfunktion verläuft, nach kleineren Zeiten hin, so schneidet diese Kurve die Temperaturachse im Punkte D.

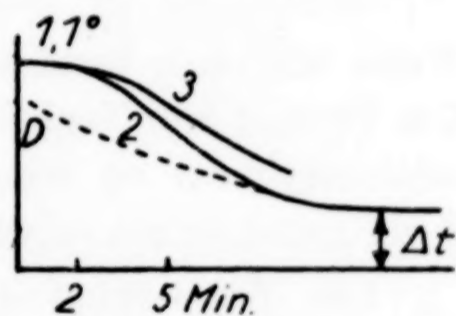


Fig. 5

Man kann den exponentiellen Teil der Abkühlungskurven durch die Gleichung

$$\Delta t = D \cdot e^{-Kz} \quad (5)$$

wiedergeben. Zur Bestimmung der Konstanten K können nur die Teile der Abkühlungskurven benutzt werden, die sich der Exponentialfunktion anschließen. Zu diesem Zweck sind die Teile der Abkühlungskurven unter 5 Min. nicht mehr heranzuziehen. Stellt man den $\log \Delta t$ in Abhängigkeit von den z -Werten dar, Fig. 6, so kann man durch die

beobachteten Punkte für z größer als 5 Minuten Gerade legen, deren Neigung der Konstanten K entspricht.

$$K = \frac{\ln \Delta t_1 - \ln \Delta t_2}{z_2 - z_1}.$$

Diese logarithmischen Geraden schneiden sich auf der Achse $\log \Delta t$ nahezu in einem Punkt, dessen Lage dem $\log D$ entspricht.

Um eine Vorstellung von der Art und Weise zu vermitteln, wie diese Geraden durch die beobachteten Punkte mit möglichst geringer

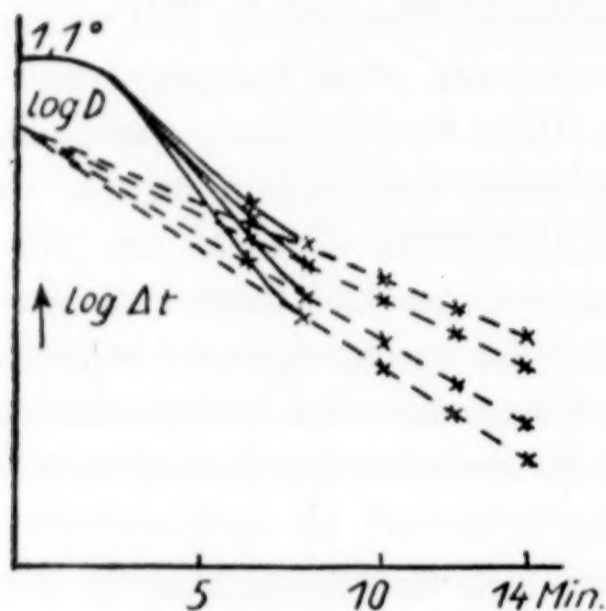


Fig. 6

Abweichung gelegt wurden, sind in Fig. 6 für Selenglas in logarithmischer Darstellung für vier Temperaturen (25° , 30° , 34° , 70°) die Abkühlungskurven wiedergegeben.

Daß die Konstante K proportional dem Temperaturleitvermögen ist, wird im folgenden gezeigt werden. Für Thymol und Naphthalin, für die das Wärmeleitvermögen λ , die spezifische Wärme c_p und die Dichte ϱ bei 15° bekannt sind, wurden die Konstanten K in derselben

Weise wie oben beschrieben aus den Abkühlungskurven abgeleitet. Um Thymol und Naphthalin in möglichst dichten Massen in den Aluminiumzylinder zu bringen, wurden sie in diesem geschmolzen und ihre Kristallisation so geleitet, daß sie von unten nach oben vorschritt.

Das Temperaturleitvermögen λ_T steht zu dem Wärmeleitvermögen λ bekanntlich in folgender Beziehung

$$\lambda_T = \frac{\lambda}{\varrho \cdot c_p}.$$

Wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, sind in der Tat die Quotienten $\frac{K}{\lambda_T}$ für Thymol und Naphthalin nur um 4% verschieden, also innerhalb der Fehlergrenzen einander gleich.

	λ	c_p	ϱ	λ_T	K	$\frac{K}{\lambda_T}$
Thymol	0,00036	0,357	0,965	0,00104	0,098	94,2
Naphthalin . .	0,00092	0,314	1,152	0,00254	0,250	98,4

Die Konstante K ist also proportional dem Temperaturleitvermögen.

In den folgenden Tabellen sind angegeben für eine Reihe von Temperaturen die Konstanten K , berechnet aus den Δt -Werten für verschiedene Zeiten. Neben ihnen ist unter δ angegeben, um wieviel Hundertstel Grade die mit Gleichung (5) berechneten Δt -Werte kleiner sind als die beobachteten.

Selenglas

T °	K	Δt nach 4 Min.	δ	Δt 6 Min.	δ	Δt 8 Min.	δ	Δt 10 Min.	δ	Δt 12 Min.	δ	Δt 14 Min.	δ
10-25	0,112	0,64	-12	0,46	-5	0,34	-1	0,26	0	0,21	0	0,18	0
28	0,113	0,64	-12	0,46	-5	0,34	-1	0,26	0	0,21	0	0,17	0
29	0,113	0,64	-12	0,46	-5	0,34	-1	0,26	0	0,21	0	0,17	0
30	0,102	0,68	-14	0,50	-7	0,37	-2	0,29	0	0,24	0	0,20	0
31	0,090	0,71	-15	0,53	-7	0,41	-3	0,33	1	0,27	0	0,23	0
32	0,078	0,75	-15	0,56	-6	0,44	-1	0,36	0	0,31	0	0,26	0
33	0,071	0,77	-17	0,59	-6	0,47	-2	0,39	0	0,33	0	0,29	0
34	0,068	0,78	-17	0,60	-7	0,48	-2	0,40	0	0,34	0	0,30	0
40	0,072	0,77	-17	0,58	-7	0,47	-3	0,38	0	0,33	0	0,29	0
50	0,072	0,77	-17	0,58	-7	0,48	-4	0,38	0	0,33	0	0,28	0
60	0,073	0,76	-16	0,58	-7	0,47	-3	0,38	0	0,32	0	0,28	0
70	0,079	0,74	-15	0,56	-6	0,44	-1	0,36	0	0,31	0	0,26	0

Salicinglas

T °	K	Δt nach 5 Min.	δ	Δt 7 Min.	δ	Δt 9 Min.	δ	Δt 11 Min.	δ	Δt 13 Min.	δ
20	0,144	0,50	-4	0,33	-1	0,25	0	0,20	0	0,16	1
25	0,146	0,49	-4	0,33	-1	0,25	0	0,19	0	0,15	0
30	0,145	0,49	-4	0,33	-1	0,24	-1	0,20	0	0,15	0
35	0,148	0,48	-3	0,32	-1	0,24	-1	0,19	0	0,14	0
40	0,146	0,49	-4	0,33	-1	0,25	0	0,19	0	0,15	0
41	0,148	0,47	-2	0,31	-2	0,24	-1	0,19	0	0,14	0
42	0,147	0,50	-5	0,32	-1	0,24	-1	0,19	0	0,14	0
43	0,146	0,49	-4	0,33	-1	0,25	0	0,19	0	0,14	0
44	0,139	0,51	-4	0,35	0	0,27	0	0,21	0	0,17	1
45	0,111	0,58	-4	0,42	-1	0,33	-1	0,27	0	0,23	0
46	0,092	0,64	-4	0,48	-1	0,40	-1	0,34	0	0,29	0
47	0,090	0,64	-4	0,49	-1	0,41	0	0,34	0	0,29	0
48	0,098	0,62	-4	0,47	0	0,38	0	0,32	0	0,27	1
49	0,105	0,60	-4	0,45	-1	0,36	0	0,30	0	0,25	0
50	0,109	0,60	-5	0,43	-1	0,34	-1	0,28	0	0,23	0
60	0,111	0,59	-5	0,43	-2	0,32	0	0,27	0	0,23	0
70	0,112	0,59	-5	0,42	-1	0,33	-1	0,27	0	0,22	0

Kolophonium

T °	K	Δt nach 4 Min.	δ	Δt 7 Min.	δ	Δt 10 Min.	δ	Δt 13 Min.	δ	Δt 16 Min.	δ
22	0,102	0,79	-12	0,52	-3	0,36	0	0,25	1	0,20	0
25	0,102	0,77	-10	0,52	-3	0,37	-1	0,25	1	0,20	0
27	0,102	0,78	-11	0,52	-3	0,38	-2	0,25	1	0,19	0
29	0,098	0,80	-12	0,54	-4	0,40	-2	0,27	1	0,20	1
30	0,090	0,80	-10	0,57	-4	0,42	-1	0,30	1	0,23	1
31	0,085	0,83	-12	0,59	-4	0,44	-1	0,32	1	0,25	1
32	0,079	0,83	-10	0,61	-3	0,45	0	0,34	2	0,28	0
33	0,079	0,80	-10	0,60	-2	0,46	-1	0,34	2	0,28	0
35	0,082	0,81	-9	0,59	-3	0,45	-1	0,33	1	0,26	1
37	0,087	0,80	-9	0,58	-3	0,43	-1	0,31	2	0,24	1
40	0,089	0,78	-8	0,57	-3	0,42	-1	0,30	1	0,24	0
45	0,096	0,79	-11	0,55	-4	0,42	-4	0,23	6	0,21	1
49	0,105	0,77	-11	0,53	-5	0,38	-3	0,24	2	0,19	0
52	0,108	0,78	-14	0,51	-5	0,37	-4	0,23	1	0,19	-2
57	0,114	0,75	-11	0,48	-3	0,35	-3	0,21	2	0,17	-1

Die Konstanten K sind in Fig. 7 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Temperaturen t_g des Auftretens der Sprödigkeit sind durch Pfeile kenntlich gemacht.

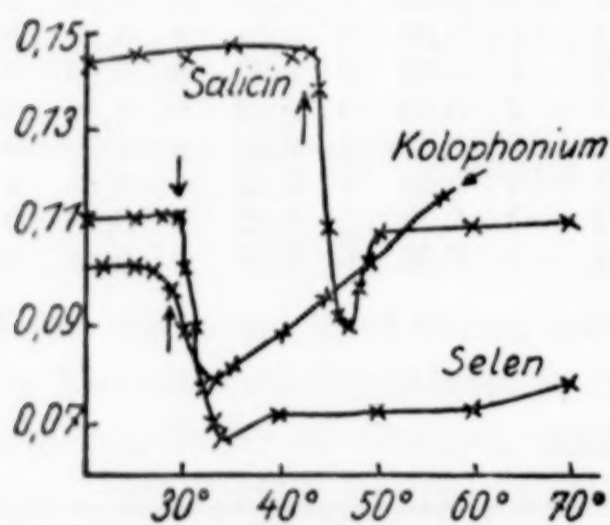


Fig. 7

Das Selenglas verliert seine Sprödigkeit bei 29° und bei dieser Temperatur beginnt auch K im Intervall von 5° um 40% zu fallen, während die Kurve für die spezifische Wärme des glasigen Selen in demselben Intervall um etwa 65% ansteigt.

Auch beim Salicinglas tritt gerade bei der Temperatur des Verlustes der Sprödigkeit (44°) der Abfall der K -Werte ein, und zwar fällt K im Intervall von 43° bis 47° um 40%. Von Selen unterscheidet sich das Salicin durch ein besonders ausgesprochenes Minimum der K -Werte.

Beim Kolophonium, das ein Gemenge verschiedener Stoffe ist, beginnt der Abfall von K schon 2° unterhalb t_g , und das Absinken der K -Werte um 22% erstreckt sich auf 6°.

Sind die K -Werte proportional dem Temperaturleitvermögen, so läßt sich aus ihnen die Abhängigkeit des Wärmeleitvermögens von der Temperatur ableiten, wenn die Dichten und die spezifischen Wärmen bekannt sind. Es ist

$$\lambda = \text{const} \cdot K \cdot \rho \cdot c_p$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen wurden die Werte $\frac{\lambda}{\text{const.}}$ der Figg. 8 und 9 ermittelt für Selenglas und Kolophonium. Etwa 3° oberhalb t_g erkennt man ein deutliches Minimum des Wärmeleitvermögens.

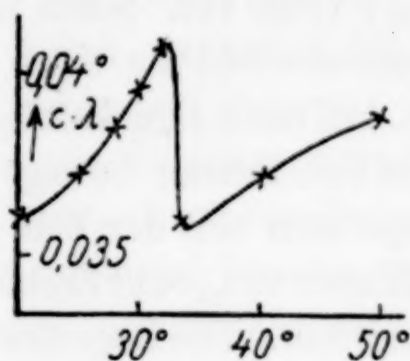


Fig. 8

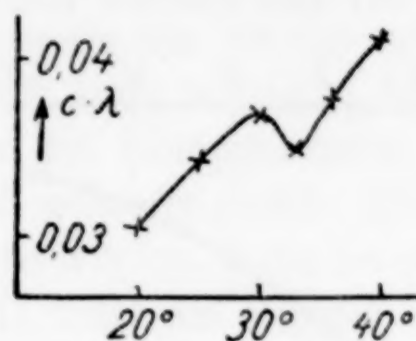


Fig. 9

Die Temperaturänderungen nach schnellen Druckänderungen im Erweichungsintervall der Gläser

Führt man einem Stoffe Wärme zu, so wird ein Teil derselben zur Erwärmung benutzt und ein Teil zur Leistung äußerer Arbeit.

$$dQ = C_p dT - T \frac{d_p v}{dT} dp. \quad (7)$$

Bei adiabatischen Prozessen, bei denen $dQ = 0$ ist, und die sich so langsam vollziehen, daß das innere Gleichgewicht im Körper in jedem Moment des sich vollziehenden Prozesses besteht, ergibt sich aus obiger Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{A \cdot c_p} \cdot \frac{d_p v}{dT} \quad (8)$$

Nun können adiabatische Prozesse in Ermangelung von adiathermanen Hüllen nur so schnell ausgeführt werden, daß nach Ablauf des Prozesses der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu vernachlässigen ist, daher wird, wenn sich das innere Gleichgewicht im Körper momentan einstellt, die Gleichung (8) erfüllt sein müssen. Wenn aber das nicht der Fall ist, so werden die absoluten Beträge der Temperaturänderungen nach einer schnell vollzogenen Druckänderung sowohl kleiner als auch größer sein können, als wenn das innere Gleichgewicht sich momentan einstellen würde, da ein Teil der bei der Druckänderung geleisteten Arbeit als potentielle Energie im Körper stecken bleibt, aber auch ein Teil der potentiellen Energie sich in Wärme verwandeln kann. In Flüssigkeiten stellt sich das innere Gleichgewicht in der Regel momentan ein, und deshalb sind auch die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Gleichung (8) für schnelle Druckänderungen erfüllt. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß sie in Gläsern und hoch-

viskosen Flüssigkeiten nicht erfüllt ist, und daß daher für sie auch die Gleichung (8) nicht gelten kann.

Läßt man plötzlich den Druck auf einem Glaszylinder, in dem ein Thermoelement eingeschmolzen ist, sinken, so ändert sich die Temperatur mit der Zeit auf der Kurve $ab t_m c$ (Fig. 10). Nach etwa einer

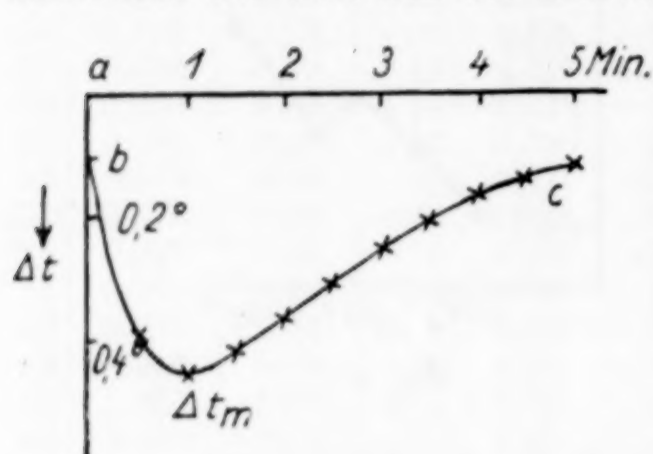


Fig. 10

Minute erreicht sie einen Minimalwert. Bei einer Drucksteigerung um denselben Betrag bewegt sich die Temperatur mit der Zeit auf einer der Kurve $ab t_m c$ zur Zeitachse symmetrischen. Die Lage des Minimalwertes t_m war von der Dicke der Drähte des Thermoelementes nahezu unabhängig. Bei einem Durchmesser der Drähte von 0,05 und

0,02 mm lagen die Abweichungen bei Wiederholung der Druckänderungen innerhalb der Fehlergrenzen. Bei einem Drahtdurchmesser von 0,1 mm waren sie um 2% kleiner, und bei Drähten mit einem Durchmesser von 0,2 mm um 3% kleiner.

Die Temperaturänderungen gleich nach den Druckänderungen vollziehen sich außerordentlich schnell, weil sie die Temperatur des Thermoelementes selbst betreffen. Die Temperaturänderung für 100 kg/cm² berechnet sich für Kupfer und Konstantan zu 0,12° bei 20°. Die Temperatur, die das Glas gleich nach der Druckänderung annimmt, kann nicht durch Extrapolation des Kurvenastes $c t_m$ auf die Zeit 0 ermittelt werden, denn bis über die erste Minute hinaus ist die zum Thermoelement durch die Außenschicht des Glaszylinders geflossene Wärme unmerklich; nur die am Thermoelement selbst liegenden Glasschichten geben ihre Wärme dem Thermoelement ab, verlieren aber nach außen hin noch keine Wärme. Daher kann man die Werte t gleichsetzen den Temperaturen des Glases gleich nach der Druckänderung.

Es wurden je etwa 6 cm³ Selen-, Salicin-, und Kolophoniumglas mit zentral eingeschmolzenem Kupferkonstantanthermoelement jedesmal um 100 kg/cm² komprimiert oder dilatiert. Die Genauigkeit, mit der der Druck abgelesen werden konnte, betrug ± 1 kg/cm², der Fehler also 2%. Die Zuleitungen zu dem Thermoelement wurden mittels zweier Kupfer- bzw. Konstantankonusse, die ihrerseits in einen Hartgummikonus eingelassen waren, aus dem Stahlzylinder zur kalten Lötstelle geführt, die sich in einem Glasrohr im Wasserbade konstanter

Temperatur befand, das den Stahlzylinder umgab. Die Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers, das zur Messung des Thermostromes diente, betrug etwa 12 mm für 1° , der mittlere Ablesefehler 2% . Druck- und Temperaturmessung bedingen also einen mittleren Fehler von 4% . Die Dilatation beanspruchte in den meisten Fällen nicht mehr als 1 Sek., während die Kompression um 100 kg/cm^2 jedesmal bis zu 3 Sekunden dauerte. Innerhalb eines mittleren Fehlers von 4% waren die Temperaturänderungen bei Kompressionen und Dilatationen ihrem absoluten Betrage nach einander gleich. Die kleinsten Drucke, für die noch Messungen gemacht wurden, lagen bei 300 kg/cm^2 , die höchsten bei 2000 kg/cm^2 . Fig. 11 zeigt als Beispiel eine Schar

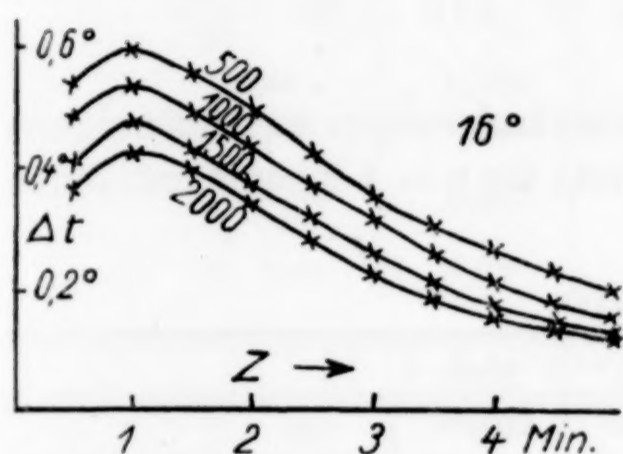


Fig. 11

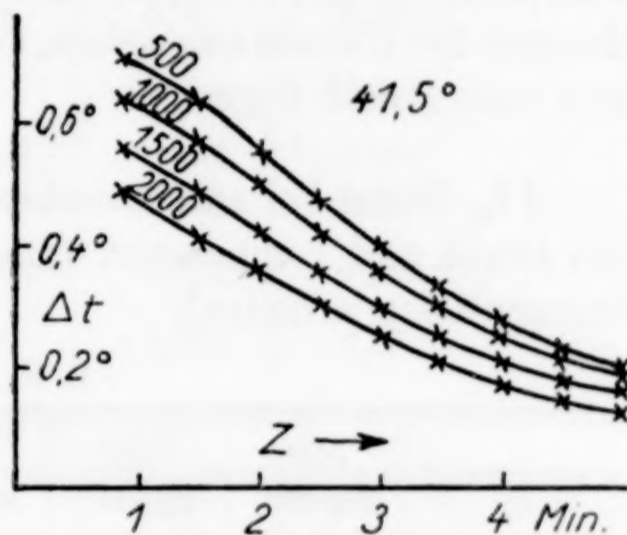


Fig. 12

Δt - z -Kurven für Selenglas bei 16° und Fig. 12 bei $41,5^\circ$ für Drucke von 500, 1000, 1500 und 2000 kg/cm^2 .

Wie noch zu zeigen ist, sind die gefundenen Δt_m -Werte für $p = 1 \text{ kg/cm}^2$ nur etwa ein Drittel der berechneten. Es bleibt also ein sehr erheblicher Bruchteil der Arbeit in den Gläsern oder hochviskosen Flüssigkeiten bei schneller Druckänderung als potentielle Energie stecken. Über die Zeit, innerhalb der diese als Wärme frei wird, kann man auf Grund der Δt - z -Kurven keine Aussagen machen. Man darf aber annehmen, daß innerhalb einer halben Stunde nach der Druckänderung der natürliche Zustand in den betreffenden Stoffen sich wieder hergestellt hat, da durch wiederholte aufeinander folgende entgegengesetzte Druckänderungen von je 100 kg/cm^2 , die im Abstand von etwa einer halben Stunde ausgeführt wurden, festgestellt werden konnte, daß innerhalb der Fehlergrenzen die Δt_m -Werte bei Dilatationen und Kompressionen ihrem absoluten Betrage nach gleich waren. Für Selenglas wurden bei $16,0^\circ$ nach Kompressionen und Dilatationen zwischen 800 und 900 kg/cm^2 folgende Δt_m -Werte gefunden:

Kompression: $t_m = + 0,540^{\circ}$ Dilatation: $t_m = - 0,533^{\circ}$ Kompression: $t_m = + 0,526^{\circ}$ Dilatation: $t_m = - 0,548^{\circ}$.

Eine ähnliche Übereinstimmung ergab sich auch beim Kolophonium bei $41,5^{\circ}$ für Drucke zwischen 1700 und 2000 kg/cm². Auch hier waren die Temperaturänderungen nach Dilatationen und Kompressionen um höchstens $0,024^{\circ}$ verschieden bei einem Betrage von etwa $0,53^{\circ}$.

In der folgenden Tabelle sind außer den Δt_m -Werten für verschiedene Drucke und Temperaturen der untersuchten Gläser die Gleichungen der Kurven angegeben, auf denen die Δt_m -Werte in Abhängigkeit vom Druck liegen.

Δt_m -Werte bei adiabatischen Druckänderungen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. (Die Werte für $p = 1$ kg/cm² sind durch Extrapolation erhalten).

1. Selenglas

t	$p = 1$	500 kg/cm ²	1000 kg/cm ²	1500 kg/cm ²	2000 kg/cm ²	
16,0 ^o	0,64	0,59	0,53	0,47	0,42	$\Delta t_m = 0,64 - 0,00011 p$
31,0 ^o	0,70	0,64	0,58	0,52	0,46	$\Delta t_m = 0,70 - 0,00012 p$
41,5 ^o	0,78	0,71	0,64	0,56	0,49	$\Delta t_m = 0,78 - 0,00014 p$
51,7 ^o	0,79	0,72	0,66	0,58	—	$\Delta t_m = 0,79 - 0,00014 p$

2. Salicinglas

t	$p = 1$ kg/cm ²	400 kg/cm ²	800 kg/cm ²	1200 kg/cm ²	1600 kg/cm ²	
16,7 ^o	0,57	0,49	0,43	0,39	0,37	$\Delta t_m = 0,57 - 0,00023 p + 6,7 \cdot 10^{-8} p^2$
27,0 ^o	0,59	0,51	0,44	0,40	0,38	$\Delta t_m = 0,59 - 0,00023 p + 6,7 \cdot 10^{-8} p^2$
37,0 ^o	0,61	0,52	0,46	0,41	0,39	$\Delta t_m = 0,61 - 0,00024 p + 6,8 \cdot 10^{-8} p^2$
54,8 ^o	0,70	0,60	0,53	0,47	0,44	$\Delta t_m = 0,70 - 0,000275 p + 7,0 \cdot 10^{-8} p^2$

3. Kolophonium

t	$p = 1$ kg/cm ²	300 kg/cm ²	600 kg/cm ²	900 kg/cm ²	1200 kg/cm ²	1500 kg/cm ²	1800 kg/cm ²	
15 ^o	0,73	0,66	0,61	0,56	0,52	0,49	0,47	$\Delta t_m = 0,73 - 23,3 \cdot 10^{-5} p + 49,3 \cdot 10^{-9} p^2$
18 ^o	0,74	0,67	0,62	0,58	0,54	0,51	0,48	$\Delta t_m = 0,74 - 22,2 \cdot 10^{-5} p + 44,0 \cdot 10^{-9} p^2$
27 ^o	0,75	0,68	0,63	0,59	0,55	0,52	0,50	$\Delta t_m = 0,755 - 24,0 \cdot 10^{-5} p + 57,4 \cdot 10^{-9} p^2$
36 ^o	0,90	0,78	0,66	0,60	0,56	0,54	0,52	$\Delta t_m = 0,90 - 43,8 \cdot 10^{-5} p + 13,0 \cdot 10^{-8} p^2$
43 ^o	1,20	0,96	0,74	0,66	0,61	0,56	0,53	$\Delta t_m = 1,20 - 82,2 \cdot 10^{-5} p + 9,3 \cdot 10^{-8} p^2$
51 ^o	1,40	1,22	1,00	0,81	0,64	0,50	0,38	$\Delta t_m = 1,46 - 85,0 \cdot 10^{-5} p + 13,9 \cdot 10^{-8} p^2$

Es ergaben sich für die aus der Tabelle entnommenen Werte von Δt_m für die Druckänderung von 1—100 kg/cm⁰ die spezifischen Wärmen c_p zu

$$c_p = \frac{100}{42,7} \cdot \frac{d_p v}{dt} \cdot \frac{T}{\Delta t_m}.$$

Die so berechneten spezifischen Wärmen und die Ausdehnungen $\frac{d_p v}{dt}$ sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

1. Selen ($t_g = 29,5^\circ$)

	16,0 ⁰	31,3 ⁰	41,5 ⁰	51,7 ⁰
Δt_m	0,64	0,70	0,78	0,79
$\frac{d_p v}{dt} \cdot 10^5$	17,4	46,0	46,0	46,0
c_p ber.	0,184	0,467	0,434	0,443
c_p gef.	0,074	0,124	0,130	0,130
$\frac{c_p \text{ gef.}}{c_p \text{ ber.}}$	0,402	0,266	0,299	0,293
Δt ber.	1,59	2,64	2,61	2,69

2. Kolophonium ($t_g = 29^\circ$)

	15 ⁰	18 ⁰	27 ⁰	35,7 ⁰	43 ⁰	51,4 ⁰
Δt_m	0,73	0,74	0,75	0,90	1,20	1,40
$\frac{d_p v}{dt} \cdot 10^5$	38,7	38,7	39,8	62,0	61,0	61,0
c_p ber.	0,358	0,356	0,371	0,498	0,375	0,331
c_p gef.	0,270	0,275	0,360	0,418	0,421	—
$\frac{c_p \text{ gef.}}{c_p \text{ ber.}}$	0,754	0,772	0,970	0,839	1,121	—
Δt ber.	0,97	0,96	0,78	1,07	1,07	—

3. Salicin ($t_g = 43,5^\circ$)

	16,7 ⁰	27 ⁰	37 ⁰	54,8 ⁰
Δt_m	0,57	0,59	0,61	0,70
$\frac{d_p v}{dt} \cdot 10^5$	14,6	14,6	14,8	49,8
c_p ber.	0,174	0,174	0,176	0,546

Beim Selenglas sind die gefundenen c_p -Werte kleiner als die berechneten. Beim Kolophonium trifft das auch zu im Gebiet des Glaszustandes, aber schon 14⁰ unter t_g bei 40⁰ kehrt sich dieses Verhältnis um.

Sowohl die gefundenen c_p -Werte als auch die berechneten wachsen stark an bei der Temperatur des Verschwindens der Sprödigkeit.

Bemerkenswert ist, daß bei Temperaturen von t_g bis zur untersuchten Höchsttemperatur die Δt_m -Werte sich nur wenig ändern, während die Viskosität um 10^9 c/g/s Einheiten abnimmt.

Es sollen nun verglichen werden die nach schnellen Druckänderungen gefundenen Temperaturänderungen mit den berechneten, und zwar für verschiedene Drucke. Bei den Berechnungen wurde angenommen, daß die spezifischen Wärmen c_p , die am Kopf der folgenden Tabellen angegeben sind, vom Druck unabhängig sind.

1. Selenglas. $15^\circ \cdot c_p = 0,072$

	$\Delta t_{m\text{gef.}}$	$\frac{d_p v}{d t} \cdot 10^5$	$\Delta t_{\text{ber.}}$	$\frac{\Delta t_m}{\Delta t_{\text{ber.}}}$	$\Delta t_{\text{ber.}} - \Delta t_m$
1 kg/cm ²	0,64	22,3	2,10	0,304	1,46
500 "	0,59	19,9	1,87	0,316	1,28
1000 "	0,53	16,1	1,52	0,348	0,99
1500 "	0,47	8,7	0,82	0,573	0,35
1900 "	0,42	0	0	∞	-0,42

$41,5^\circ c_p = 0,130$

1 kg/cm ²	0,78	45,9	2,60	0,300	1,82
500 "	0,71	45,5	2,58	0,275	1,87
1000 "	0,64	42,6	2,42	0,265	1,78
1500 "	0,56	0	0	∞	-0,56
1900 "	0,49	0	0	∞	-0,49

2. Kolophonium. $15^\circ \cdot c_p = 0,265$

	$\Delta t_{m\text{gef.}}$	$\frac{d_p v}{d t} \cdot 10^5$	$\Delta t_{\text{ber.}}$	$\frac{\Delta t_m}{\Delta t_{\text{ber.}}}$	$\Delta t_{\text{ber.}} - \Delta t_m$
1 kg/cm ²	0,73	36,0	0,90	0,810	0,17
600 "	0,61	18,0	0,45	1,352	-0,16
1200 "	0,56	17	0,42	1,332	-0,14
1500 "	0,49	13	0,33	1,483	-0,16
1800 "	0,47	13	0,33	1,423	-0,14

$36^\circ \cdot c_p = 0,415$

1 kg/cm ²	0,90	57	1,00	0,90	0,10
600 "	0,66	13	0,23	2,87	-0,43
1200 "	0,56	0	0	∞	-0,56
1500 "	0,54	0	0	∞	-0,54
1800 "	0,52	0	0	∞	-0,52

Bei kleineren Drucken sind die berechneten Δt -Werte größer als die gefundenen und bei höheren Drucken kehrt sich diese Beziehung

sowohl beim Selen als auch beim Kolophonium um, sowie die Ausdehnung $\frac{d_p v}{d t}$ sich dem Wert Null nähert. Während $\frac{d_p v}{d t}$ mit wachsendem Druck beim Selenglas zwischen 1000 und 1500 kg/cm² auf den Wert 0 sinkt, ändern sich die Temperaturänderungen nicht in der Weise, wie nach Gleichung (8) zu erwarten ist, sondern nehmen fast linear mit wachsendem Druck bis 2000 kg/cm² um etwa 35% ab.

Der Vergleich der beobachteten Temperaturänderungen nach schnellen Druckänderungen und der berechneten lehrt, daß in den Gläsern und besonders in ihren hochviskosen Erweichungsprodukten sich noch langsam verlaufende Vorgänge vollziehen.

Göttingen, *Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1930.

Photochemische Reaktionen zwischen Hydroxylammoniumchlorid und Jod und Hydraziniumchlorid und Jod

Von A. K. BHATTACHARYA und N. R. DHAR.¹⁾

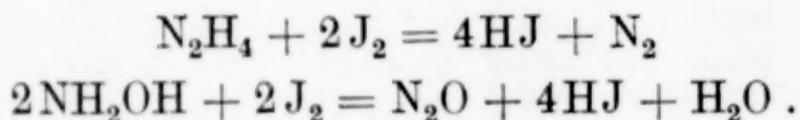
DHAR²⁾ hat zuerst beobachtet, daß die Reaktionen zwischen Hydroxylammoniumchlorid und Hydraziniumchlorid einerseits und Jod andererseits lichtempfindlich sind.

In dieser Arbeit teilen wir die Versuche über die Bestimmung der Reaktionsordnung, des Temperaturkoeffizienten, der Lichtabsorption und der Quantenausbeute dieser 2 Reaktionen bei Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen mit.

Die Beziehung zwischen Lichtabsorption oder Intensität und der Geschwindigkeit dieser Reaktionen ist gleichfalls für verschiedene Lichtarten untersucht worden. Für die Gegend von 8500 Å benutzte man ein Filter, das aus einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat von 1 cm Dicke in einer Cuvette aus Kobaltglas bestand.

Kinetik und Quantenausbeute

Lichtquelle und Versuchsanordnung waren dieselben wie früher.³⁾ Die Reaktionen lassen sich durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:



Bei Abwesenheit von Chlorwasserstoffsäure verlaufen diese Reaktionen sehr schnell; deswegen ist ein Säurezusatz notwendig, um die Geschwindigkeit herabzusetzen.

Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ N. R. DHAR, Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam **42** (1916), 1097.

³⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 372.

Hydroxylammoniumchlorid und Jod

5 cm³ n/5-Hydroxylammoniumchlorid; 10 cm³ n/100-Jod in n/33,4-KJ;
5 cm³ 1,25 n-HCl.

Versuchs- bedingungen	Temp. ° C	k_1 Mono- molekular	k_1 nach Abzug der Dunkel- reaktion	Temp.- koeffi- zient	Temp.- koeff. nach Abzug der Dunkel- reaktion	Quanten- ausbeute
Dunkel	20	0,00535		2,54		
	30	0,0136		2,45		
	40	0,0333				
n/2,5-Hydroxyl- ammoniumchlorid	20	0,0107		2,65		
	30	0,0284		2,55		
	40	0,0724				

Demnach verläuft die Reaktion im Dunkeln bimolekular

$\lambda = 4725 \text{ \AA}$	20	0,00889	0,00354		1,94	9,6
	30	0,02045	0,00685		1,86	13,8
	40	0,0461	0,0128			17,4
$\lambda = 5650 \text{ \AA}$	20	0,00754	0,00219		2,1	6,8
	30	0,0182	0,00460		2,04	8,7
	40	0,0427	0,00940			11,4
$\lambda = 7304 \text{ \AA}$	20	0,00646	0,00111		2,25	3,5
	30	0,0161	0,00250		2,20	5,4
	40	0,0388	0,00550			8,2
$\lambda = 8500 \text{ \AA}$	20	0,00592	0,00057		2,28	2,35
	30	0,0146	0,00130		2,23	3,8
	40	0,0362	0,00290			5,6

Lichtabsorption: Spektrophotometrisch

Bereich in \AA	7000	6707	5970	5670	5490	5320	5200
Extinktions- koeffizient	0,03	0,08	0,14	0,32	0,45	0,51	0,62
Bereich in \AA	5000	4910	4800	4720	4670	4550	4400
Extinktions- koeffizient	0,71	0,83	0,96	1,3	2,4	3,5	∞

Hydraziniumchlorid und Jod

5 cm³ n/5-Hydraziniumchlorid; 10 cm³ n/100-Jod in n/33,4 KI
5 cm³ 1,25 n-Chlorwasserstoffsäure

Versuchs- bedingungen	Temp. ° C	k_1 Mono- molekular	k_1 nach Abzug der Dunkel- reaktion	Temp.- koeffi- zient	Temp.- koeff. nach Abzug der Dunkel- reaktion	Quanten- ausbeute
Dunkel	25	0,00465		2,6		
	35	0,0121		2,5		
	45	0,0302				

Versuchsbedingungen	Temp. °C	k_1 Mono- molekular	k_1 nach Abzug der Dunkel- reaktion	Temp.- koeffi- zient	Temp.- koeff. nach Abzug der Dunkel- reaktion	Quanten- ausbeute
n/2,5-Hydrazinium- chlorid	25	0,00936				
	35	0,0249		2,66		
	45	0,0642		2,58		

Diese Reaktion ist demnach bimolekular im Dunkeln

$\lambda = 4725 \text{ \AA}$	25	0,00774	0,00309			7,7
	35	0,0182	0,00610		1,97	11,8
	45	0,0417	0,0115		1,89	14,6
$\lambda = 5650 \text{ \AA}$	25	0,00687	0,00222			5,9
	35	0,0167	0,00460		2,08	8,4
	45	0,0393	0,00910		1,98	10,8
$\lambda = 7304 \text{ \AA}$	25	0,00589	0,00124			4
	35	0,0148	0,00270		2,18	7,4
	45	0,0358	0,00560		2,08	9,6
$\lambda = 8500 \text{ \AA}$	25	0,00523	0,00058			2
	35	0,0134	0,00130		2,24	3,8
	45	0,0330	0,00280		2,15	4,9

Lichtabsorption: Spektrometrisch

Bereich in Å	7000	6707	5970	5670	5490	5320	5200
Extinktions- koeffizient	0,03	0,08	0,15	0,31	0,45	0,52	0,62
Bereich in Å	5000	4910	4800	4720	4670	4550	4400
Extinktions- koeffizient	0,71	0,82	0,95	1,4	2,6	3,5	∞

Besprechung

Die Ergebnisse zeigen, daß die Temperaturkoeffizienten der photochemischen Reaktionen geringer sind als die der entsprechenden thermischen Reaktionen; sie hängen auch von den Wellenlängen der einfallenden Strahlung ab. Im allgemeinen läßt sich erkennen, daß der Temperaturkoeffizient um so kleiner ist, je größer die Beschleunigung der Reaktion durch Licht verschiedener Wellenlängen.

Die Messung der Extinktionskoeffizienten der reagierenden Gemische ergibt, daß bei 4725 Å und 5650 Å merkliche Absorption stattfindet.

Man glaubt im allgemeinen, daß photochemische Reaktionen nur durch violettes und ultraviolettes Licht hervorgerufen werden. Unsere Versuche zeigen jedoch, daß diese und andere Reaktionen durch Strahlungen von 7304 Å und 8500 Å im infraroten Teil des Spektrums beschleunigt werden können. Durch die Absorption dieser

Strahlungen werden die Molekeln des reagierenden Stoffes aktiviert und treten in Reaktion. Die Messungen der Extinktionskoeffizienten zeigen Absorption bei 7000 Å.

Aus den angeführten Zahlen erkennt man, daß EINSTEIN's photochemisches Äquivalenzgesetz bei diesen Reaktionen nicht genau anwendbar ist. Die Quantenausbeute wächst mit der Temperatur und der Frequenz der einfallenden Strahlung.

Beziehung zwischen Lichtabsorption und Geschwindigkeit

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie früher beschrieben.¹⁾

Die entsprechende Dunkelreaktion wurde immer von der Lichtreaktion abgezogen, bevor die Wirkung der Absorption oder der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet wurde. Folgendes sind die Versuchsergebnisse.

5 cm³ n/5-Hydroxylammoniumchlorid.

10 cm³ n/100-Jod in n/33,4-KI. 5 cm³ 5 n-Chlorwasserstoffsäure.

Temperatur 30° C

Durchmesser der Öffnung in cm	k_1 Monomolekular	k_1 nach Abzug der Dunkelreaktion
A. Sonnenlicht. k_1 (dunkel) = 0,00207		
2	0,01355	0,01148 I
0,8	0,00808	0,00601 II
0,4	0,00628	0,00421 III
5 cm ³ 1,25 n-Chlorwasserstoffsäure		
B. Lichtquelle: 1000-Wattlampe. k (dunkel) = 0,0136		
2	0,0308	0,0172 I
0,8	0,0208	0,0072 II
0,4	0,0170	0,00034 III
C. Bereich $\lambda = 4725$ Å		
2	0,0190	0,0054 I
0,8	0,0154	0,0018 II
0,4	0,01433	0,00073 III
5 cm ³ 0,75 n-Chlorwasserstoffsäure		
D. Bereich $\lambda = 4725$ Å k_1 (dunkel) = 0,0181		
2	0,0248	0,0067 I
0,8	0,0194	0,0013 II
0,4	0,0185	0,0004 III
E. Bereich $\lambda = 7304$ Å		
2	0,0215	0,0034 I
0,8	0,0186	0,0005 III

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 175 (1928), 357.

Die folgenden Ergebnisse zeigen, daß die Absorption der Strahlung ungefähr proportional der Intensität der einfallenden Strahlung ist. Die Absorption wurde gemessen durch ein Radiomikrometer nach Boys.

Durchmesser der Öffnung in cm	Substanz	Ablenkung in cm	Differenz der Ablenkung in cm
2	1. Destilliertes Wasser 2. Reaktionsgemisch	27,05 25,25	1,8
0,8	1. Destilliertes Wasser 2. Reaktionsgemisch	16,5 16,2	0,3
0,4	1. Destilliertes Wasser 2. Reaktionsgemisch	11,6 11,5	0,1

Verhältnis der Intensitäten	Verhältnis der Absorption
$\frac{3,14}{0,5024} = 6,25$	$\frac{1,8}{0,3} = 6$
$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\frac{0,3}{0,1} = 3$
$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\frac{1,8}{0,1} = 18$

Verhältnis der Geschwindigkeiten	Bei direkter Proportionalität zur Absorption der einfallenden Strahlung	Bei Proportionalität zur Quadratwurzel der Absorption der einfallenden Strahlung
„A“		
$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,01148}{0,00601} = 1,9$	6	$\sqrt{6} = 2,45$
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,00601}{0,00421} = 1,43$	3	$\sqrt{3} = 1,8$
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,01148}{0,00421} = 2,73$	18	$\sqrt{18} = 4,24$
„B“		
$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,0172}{0,0072} = 2,4$	6	$\sqrt{6} = 2,45$
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,0072}{0,0034} = 2,1$	3	$\sqrt{3} = 1,8$
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,0172}{0,0034} = 5,06$	18	$\sqrt{18} = 4,24$

Verhältnis der Geschwindigkeit	Bei direkter Proportionalität zur Absorption der einfallenden Strahlung	Bei Proportionalität zur Quadratwurzel der Absorption der einfallenden Strahlung
„C“		
$\frac{I}{II} = \frac{0,0054}{0,0018} = 3$	6	$\sqrt{6} = 2,45$
$\frac{II}{III} = \frac{0,0018}{0,00073} = 2,47$	3	$\sqrt{3} = 1,8$
$\frac{I}{III} = \frac{0,0054}{0,00073} = 7,4$	18	$\sqrt{18} = 4,24$
„D“		
$\frac{I}{II} = \frac{0,0067}{0,0013} = 5,15$	6	$\sqrt{6} = 2,45$
$\frac{II}{III} = \frac{0,0013}{0,0004} = 3,25$	3	$\sqrt{3} = 1,8$
$\frac{I}{III} = \frac{0,0067}{0,0004} = 16,75$	18	$\sqrt{18} = 4,24$
„E“		
$\frac{I}{II} = \frac{0,0034}{0,0005} = 6,8$	6	$\sqrt{6} = 2,45$

5 cm³ n/5-Hydraziniumchlorid.10 cm³ n/100-Jod in n/33,4-KI. 5 cm³ 5 n-Chlorwasserstoffsäure.

Temperatur 25° C

Durchmesser der Öffnung in cm	k_1 Monomolekular	k_1 nach Abzug der Dunkelreaktion
A. Sonnenlicht. k_1 (dunkel) = 0,00307		
2	0,0125	0,00943 I
0,8	0,00803	0,00496 II
0,4	0,00617	0,00310 III
B. Lichtquelle: 1000-Wattlampe		
2	0,00737	0,0043 I
0,8	0,00518	0,00211 II
0,4	0,00436	0,00129 III
5 cm ³ 1,25 n-Chlorwasserstoffsäure		
C. Lichtquelle: 1000-Wattlampe. k_1 (dunkel) = 0,00465		
2	0,00965	0,0050 I
0,8	0,00665	0,0020 II
0,4	0,00562	0,00097 III
D. Bereich: $\lambda = 4725 \text{ \AA}$		
2	0,00736	0,00271 I
0,8	0,00550	0,00085 II
0,4	0,00499	0,00034 III
5 cm ³ 0,5 n-HCl		
E. Bereich: $\lambda = 7304 \text{ \AA}$. k_1 (dunkel) = 0,00956		
2	0,0116	0,00204 I
0,8	0,00988	0,00032 II
0,4	0,00964	0,00008 III

Die folgenden Angaben lassen erkennen, daß die Absorption der Strahlung ungefähr angenähert der Intensität der einfallenden Strahlung proportional ist.

Temperatur 25° C

Durchmesser der Öffnung in cm	Substanz	Ablenkung in cm	Differenz der Ablenkung in cm
2	1. Destilliertes Wasser	27,05	1,9
	2. Reaktionsgemisch	25,15	
0,8	1. Destilliertes Wasser	16,5	0,3
	2. Reaktionsgemisch	16,2	
0,4	1. Destilliertes Wasser	11,6	0,1
	2. Reaktionsgemisch	11,5	

Verhältnis der Intensität	Verhältnis der Absorption
$\frac{3,14}{0,5020} = 6,25$	$\frac{1,9}{0,3} = 6,33$
$\frac{0,5024}{0,1256} = 4$	$\frac{0,3}{0,1} = 3$
$\frac{3,14}{0,1256} = 25$	$\frac{1,9}{0,1} = 19$

Verhältnis der Geschwindigkeiten	Bei direkter Proportionalität zur Absorption der einfallenden Strahlung	Bei Proportionalität zur Quadratwurzel der Absorption der einfallenden Strahlung
„A“		
$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,00943}{0,00496} = 1,9$	6,33	$\sqrt{6,33} = 2,52$
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,00496}{0,00310} = 1,6$	3	$\sqrt{3} = 1,8$
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,00943}{0,00316} = 3,4$	19	$\sqrt{19} = 4,36$
„B“		
$\frac{\text{I}}{\text{II}} = \frac{0,0043}{0,00211} = 2,04$	6,33	$\sqrt{6,33} = 2,52$
$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{0,00211}{0,00129} = 1,64$	3	$\sqrt{3} = 1,8$
$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{0,0043}{0,00129} = 3,34$	19	$\sqrt{19} = 4,36$

Verhältnis der Geschwindigkeiten	Bei direkter Proportionalität zur Absorption der einfallenden Strahlung	Bei Proportionalität zur Quadratwurzel der Absorption der einfallenden Strahlung
„C“		
$\frac{I}{II} = \frac{0,0050}{0,0020} = 2,5$	6,33	$\sqrt{6,33} = 2,52$
$\frac{II}{III} = \frac{0,0020}{0,00097} = 2,06$	3	$\sqrt{3} = 1,8$
$\frac{I}{III} = \frac{0,0050}{0,00097} = 5,15$	19	$\sqrt{19} = 4,36$
„D“		
$\frac{I}{II} = \frac{0,00271}{0,00085} = 3,19$	6,33	$\sqrt{6,33} = 2,52$
$\frac{II}{III} = \frac{0,00085}{0,00034} = 2,5$	3	$\sqrt{3} = 1,8$
$\frac{I}{III} = \frac{0,00271}{0,00034} = 7,97$	19	$\sqrt{19} = 4,36$
„E“		
$\frac{I}{II} = \frac{0,00204}{0,00032} = 6,4$	6,33	$\sqrt{6,33} = 2,52$
$\frac{II}{III} = \frac{0,00032}{0,00008} = 4$	3	$\sqrt{3} = 1,8$
$\frac{I}{III} = \frac{0,00204}{0,00008} = 25,5$	19	$\sqrt{19} = 4,36$

Besprechung

Die Ergebnisse zeigen, daß das Verhältnis zwischen der Absorption oder der Intensität und der Geschwindigkeit dieser beiden Reaktionen sich von $\frac{1}{4}$ auf beinahe $\frac{3}{2}$ ändert. Daraus ergibt sich, daß die Beziehung zwischen Lichtabsorption oder Intensität und der Reaktionsgeschwindigkeit bei ein und derselben Reaktion veränderlich ist. Sie hängt vollständig von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der Licht- und der Dunkelreaktion ab.

Wenn die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion gering ist, und man das Reaktionsgemisch dem Sonnenlicht aussetzt, so nähert sich das Verhältnis zwischen Lichtabsorption oder Intensität und der Geschwindigkeit dem Wert $\frac{1}{4}$. Dies Verhältnis wächst bei beiden Reaktionen in dem Maße, wie die Beschleunigung der Lichtreaktion über die entsprechende thermische Reaktion abnimmt. Es wächst bis auf ungefähr $\frac{3}{2}$ in der Gegend 7304 Å bei Anwendung von kleinen Mengen Salzsäure. In Gegenwart kleiner Mengen Salzsäure wird die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion ausgesprochen und

Strahlung der Wellenlänge 7304 Å wird vom Reaktionsgemisch nur wenig absorbiert. Das Endergebnis ist, daß die Beschleunigung durch das Licht nicht groß ist, und daß das Verhältnis zwischen Lichtabsorption oder Intensität und Geschwindigkeit auf fast $\frac{3}{2}$ wächst.

Diese Ergebnisse sind in vollständiger Übereinstimmung mit unseren Schlüssen, daß das Verhältnis zwischen Lichtabsorption oder Intensität und Geschwindigkeit einer Reaktion bestimmt wird durch das Verhältnis der Licht- und Dunkelreaktion.

Zusammenfassung

1. Die Reaktion zwischen Hydroxylammoniumchlorid und Jod in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure verläuft im Dunkeln bimolekular. Der Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion zwischen 20° und 30° beträgt 2,54.

2. Die Temperaturkoeffizienten der Lichtreaktion sind: 1,94 (4725 Å), 2,1 (5650 Å), 2,25 (7304 Å) und 2,28 (8500 Å).

3. Die Quantenausbeute dieser Reaktion ändert sich von 2,35 bis 17,4 bei verschiedenen Temperaturen und Strahlungen.

4. Die Reaktion zwischen Hydraziniumchlorid und Jod in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure verläuft im Dunkeln bimolekular; ihr Temperaturkoeffizient zwischen 25 und 35° ist 2,6.

5. Die Temperaturkoeffizienten derselben Reaktion im Licht betragen: 1,97 (4725 Å), 2,08 (5650 Å), 2,18 (7304 Å) und 2,25 (8500 Å).

6. Die Quantenausbeute dieser Reaktion schwankt zwischen 2 und 14,6 bei verschiedenen Temperaturen und Strahlungen.

7. Die Messungen der Extinktionskoeffizienten dieser beiden Systeme zeigen, daß merkliche Absorption der Strahlungen von 7000 Å stattfindet und zu einer Beschleunigung der Reaktionen führt.

8. Das Verhältnis der Lichtabsorption oder der Intensität der einfallenden Strahlung und der Geschwindigkeiten beider Reaktionen kann sich von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{2}$ ändern und hängt vom Geschwindigkeitsverhältnis der Licht- und Dunkelreaktionen ab.

Allahabad (Indien), University of Allahabad. Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1930

Kinetik, Temperaturkoeffizient und Quantenausbeute einiger photochemischer Reaktionen

Von A. K. BHATTACHARYA und N. R. DHAR.¹⁾

In früheren Mitteilungen²⁾ sind Kinetik, Temperaturkoeffizienten und Quantenausbeute verschiedener photochemischer Reaktionen bei Strahlungen verschiedener Wellenlängen bestimmt worden.

In der vorliegenden Mitteilung werden die Ergebnisse mitgeteilt, die bei der Bestimmung der Reaktionsordnung, des Temperaturkoeffizienten und der Quantenausbeute der folgenden Lichtreaktionen bei verschiedenen Wellenlängen erhalten worden sind:

1. Natriummalonat und Jod;
2. Kaliumoxalat und Brom;
3. Citronensäure und Kaliumpermanganat;
4. Oxalsäure und Jodsäure.

Die Kinetik der 4 Reaktionen wurde im Dunkeln und im Licht bestimmt und die Quantenausbeute bei verschiedenen Wellenlängen gemessen. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie in früheren Fällen.³⁾

Die Umwandlungen bei den Reaktionen wurden entweder bestimmt durch geeignete Titrations- oder spektrophotometrisch. Um die Lichtabsorption durch das reagierende System in verschiedenen Teilen des sichtbaren Spektrums zu bestimmen, ist der Extinktionskoeffizient durch ein Spektrophotometer nach NUTTING gemessen worden. Zur Isolierung des Gebietes 8500 Å wurde ein Filter von einer gesättigten Kaliumchromatlösung in einer Cuvette von 1 cm Dicke benutzt aus Kobaltglas.

Folgendes sind die Versuchsergebnisse:

I. Natriummalonat und Jod

DHAR⁴⁾ hat gefunden, daß diese Reaktion ziemlich lichtempfindlich ist.

¹⁾ Aus dem Englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ Journ. Chem. Soc. **123** (1923), 1856; Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 156; **169** (1928), 381; Journ. Indian. chem. Soc. **6** (1929), 143.

³⁾ Journ. Indian. chem. Soc. **6** (1929), 143.

⁴⁾ N. R. DHAR, Proc. K. Akad. Wet. Amst. **24** (1916), 1097.

10 cm³ N/2,69 Natriummalonat — 10 cm³ N/100-Jod in N/34.3 KJ.

Versuchsbedingungen	Temp. °C	K_1 monomolekular	K_1 nach Abzug nach Dunkelreaktion	Temperaturkoeffizient	Temp.-Koeff. nach Abzug d. Dunkelreaktion	Quantenausbeute
Dunkel	20	0,00227	—	—	—	—
	30	0,00503	—	2,22	—	—
	40	0,0110	—	2,18	—	—
N/5,38 Natriummalonat	20	0,00119	—	2,1	—	—
	30	0,00251	—	2,0	—	—
	40	0,00500	—	—	—	—

Demnach verläuft die Reaktion im Dunkeln bimolekular

$\lambda = 2725 \text{ \AA}$	20	0,00349	0,00122	—	1,85	5,15
	30	0,00729	0,00226	—	1,73	8,6
	40	0,0149	0,0031	—	—	11,9
$\lambda = 5650 \text{ \AA}$	20	0,00318	0,00091	—	1,9	3,94
	30	0,00675	0,00172	—	1,8	6,8
	40	0,0141	0,0031	—	—	10,2
$\lambda = 7304 \text{ \AA}$	20	0,00287	0,00060	—	2,0	2,8
	30	0,00623	0,0012	—	1,83	4,2
	40	0,0132	0,0022	—	—	7,1
$\lambda = 8500 \text{ \AA}$	20	0,00251	0,00024	—	2,08	1,9
	30	0,00553	0,00050	—	2,0	3,2
	40	0,0120	0,0010	—	—	5,2

Lichtabsorption: Spektrophotometrisch

Bereich in Å	7000	7607	5970	5670	5490	5320	5200
Extinktionskoeffizient . .	0,04	0,07	0,15	0,21	0,34	0,48	0,56
Bereich in Å	5000	4910	4800	4720	4670	4550	4400
Extinktionskoeffizient . .	0,85	1,2	1,8	3,5	Beyond scale.		

2. Kaliumoxalat und Brom

DHAR¹⁾ beobachtete, daß diese Reaktion lichtempfindlich ist. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen in jedem Wellenlängengebiet ausgeführt. Auch die Dunkelreaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Konzentrationsänderungen des Broms bestimmten wir durch Titration mit einer Thio-sulfatlösung.

10 cm³ n/10-Kaliumoxalat — 10 cm³ n/100-Brom (2 g KBr auf 100 cm³ Bromlösung)

Versuchsbedingungen	Temp. °C	R_1 monomolekular	K_1 nach Abgang der Dunkelreaktion	Temperaturkoeffizient	Temp.-Koeff. nach Abzug d. Dunkelreaktion	Quantenausbeute
Dunkel	20	0,00450	—	5,6	—	—
	30	0,0256	—	5,7	—	—
	40	0,133	—	—	—	—

¹⁾ N. R. DHAR, l. c.

Versuchsbedingungen	Temp. °C	K_1 monomolekular	K_1 nach Abgabe der Dunkelreaktion	Temperaturkoeffizient	Temp.-Koeff. nach Abzug d. Dunkelreaktion	Quantenausbeute
$\lambda = 4725 \text{ \AA}$	20	0,0348	0,0303	—	2,65	790
	30	0,106	0,0804		2,56	170
	40	0,339	0,206			320
$\lambda = 5650 \text{ \AA}$	20	0,0309	0,0264	—	2,78	66,6
	30	0,0991	0,0735		2,63	107
	40	0,326	0,193			266
$\lambda = 7304 \text{ \AA}$	20	0,0248	0,0203	—	3,04	54,4
	30	0,0874	0,0618		3,0	86,8
	40	0,320	0,187			184
$\lambda = 8500 \text{ \AA}$	20	0,00819	0,00369	—	4,42	34,3
	30	0,0419	0,0163		4,30	68,4
	40	0,203	0,0700			110

Lichtabsorption: Spektrophotometrisch

Bereich in \AA	7000	6707	5970	5670	5490	5320	5200
Extinktionskoeffizient . .	0,02	0,04	0,07	0,09	0,11	0,15	0,18
Bereich in \AA	5000	4910	4800	4720	4670	4550	4400
Extinktionsbereich	0,22	0,25	0,32	0,40	0,50	0,58	0,67

3. Citronensäure und Kaliumpermanganat

Die Kinetik dieser Reaktion im Dunkeln ist von DEY und DHAR¹⁾ untersucht worden. Wir haben nunmehr beobachtet, daß die Reaktion ausgesprochen lichtempfindlich ist und haben die entsprechenden Messungen ausgeführt.

Die Konzentrationsänderungen an Kaliumpermanganat wurden bestimmt durch ein Spektrophotometer nach NUTTING.

Folgendes sind die Versuchsergebnisse.

10 cm³ n/5-Zitronensäure — 5 cm³ n/50-KMnO₄ — 5 cm³ n/69-MnSO₄

Versuchsbedingungen	Temp. °C	K_1 monomolekular	K_1 nach Abgang der Dunkelreaktion	Temperaturkoeffizient	Temp.-Koeff. nach Abzug d. Dunkelreaktion	Quantenausbeute
Dunkel	15	0,00473	—	R_{25}/R_{15} 2,92	—	—
	25	0,0138	—		—	—
	30	0,0219	—		—	—
n/10-Citronensäure	15	0,00243	—	2,80	—	—
	25	0,00680	—		—	—
	30	0,0108	—		—	—

Demnach ist die Reaktion im Dunkeln bimolekular

$\lambda = 4725 \text{ \AA}$	15	0,00742	0,00269	—	2,23	5,14
	25	0,0198	0,0060			8,62
	35	0,0286	0,0067			10,13

¹⁾ A. N. DEY u. N. R. DHAR, Z. Elektrochem. 32 (1926), 586.

Versuchsbedingungen	Temp. ° C	K_1 mono- mole- kular	K_1 nach Abgang der Dunkel- reaktion	Tempe- ratur koeffi- zient	Temp.-Koeff. nach Abzug d. Dunkel- reaktion	Quanten- ausbeute
$\lambda = 5650 \text{ \AA}$	15	0,00681	0,00208	—	2,31	4,14
	25	0,0186	0,0048			6,32
	30	0,0273	0,0054			8,45
$\lambda = 7304 \text{ \AA}$	15	0,00609	0,00136	—	2,43	3,12
	25	0,0171	0,0033			5,35
	30	0,0259	0,0040			7,21
$\lambda = 8500 \text{ \AA}$	15	0,00512	0,00039		2,56	1,02
	25	0,0148	0,0010			3,13
	30	0,0232	0,0013			4,25

Lichtabsorption: Spektrophotometrisch

Bereich in \AA	7000	6707	5970	5670	5490	5320	5200
Extinktionskoeffizient . .	0,04	0,08	0,12	0,18	0,28	0,36	0,42
Bereich in \AA	5000	4910	4800	4720	4670	4550	4400
Extinktionskoeffizient . .	0,58	0,68	0,76	0,85	1,2	1,4	1,6

4. Oxalsäure und Jodsäure

Diese Reaktion ist nicht sehr lichtempfindlich, daher konnte sie nicht bei verschiedenen Wellenlängen untersucht werden.

Die Abscheidung des Jodes wurde spektralphotometrisch verfolgt.

10 cm³ n-Oxalsäure — 10 cm³ n/10-Jodsäure

Versuchs- bedingungen	Temp. ° C	K_0 - nullmolekular	Temp.- Koeffizient	Quanten- ausbeute
1000 Wattlampe	10	0,00123	1,70 1,68	11,2
	25	0,00209		15,7
	35	0,00352		19,3
2 n-Oxalsäure				
„	15	0,00239	1,73 1,72	15,9
	25	0,00412		18,4
	35	0,00712		26,2

Demnach scheint die Gesamtreaktion monomolekular zu sein.

Besprechung

Unsere Ergebnisse zeigen, daß in allen Fällen die Temperaturkoeffizienten der photochemischen Reaktionen geringer sind als die der entsprechenden thermischen Reaktionen. Überdies hängen die Werte der Temperaturkoeffizienten von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung ab. Im allgemeinen zeigt sich, daß die Temperaturkoeffizienten um so geringer sind, je größer die Beschleunigung der Reaktion durch Licht verschiedener Wellenlängen. Wiederholt

schon haben wir beobachtet, daß die Temperaturkoeffizienten einer photochemischen Reaktion von der Größe der Beschleunigung der thermischen Reaktion abhängen.

Aus den mitgeteilten Zahlen sieht man, daß das EINSTEIN'sche Äquivalenzgesetz bei diesen Reaktionen nicht anwendbar ist. In allen Fällen, die bisher in diesem Laboratorium untersucht wurden, wächst die Quantenausbeute mit Temperatur und Konzentration des reagierenden Systems und mit der Frequenz der einfallenden Strahlung.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß im allgemeinen die Quantenausbeute bei derselben Temperatur um so größer ist, je höher der Temperaturkoeffizient einer Lichtreaktion.

Es wird die Ansicht vertreten, daß photochemische Reaktionen nur durch violette und ultraviolette Strahlungen hervorgerufen werden. Unsere Ergebnisse zeigen aber, daß chemische Umwandlungen beschleunigt werden können durch Strahlungen der Wellenlänge $\lambda = 7304 \text{ \AA}$ und $\lambda = 8500 \text{ \AA}$, die im infraroten Teil des Spektrums liegen. Aus Messungen der Extinktionskoeffizienten dieser Reaktionsgemische finden wir, daß bei 7000 \AA merkliche Absorption stattfindet, die zu einer Beschleunigung der Reaktion führt. Aus den Messungen der Extinktionskoeffizienten ergibt sich klar, daß bei den Reaktionen die durch Strahlung von mittlerer Wellenlänge, $\lambda = 4725 \text{ \AA}$ merklich beschleunigt werden, die Reaktionsgemische selbst stark in diesem Wellenbereich absorbierend sind. Dies zeigt, daß Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtabsorption Hand in Hand gehen. Soweit bei den untersuchten Reaktionen in den Gebieten 4725 \AA , 5650 \AA , 7304 \AA und 8500 \AA die Halogene wirksam sind, sind wir der Meinung, daß die Reaktionen nicht durch Halogenatome beschleunigt werden, sondern möglicherweise durch die Bildung aktiver Halogenmolekeln, die die Strahlung aufgenommen haben.

Zusammenfassung

1. Die Reaktion zwischen Natriummalonat und Jod verläuft bimolekular im Dunkeln. Die Temperaturkoeffizienten zwischen 20° und 30° sind 2,22 (dunkel), 1,85 (4725 \AA), 1,9 (5650 \AA), 2,0 (7304 \AA) und 2,08 (8500 \AA). Die Quantenausbeute wechselt von 1,9 bis 11,9.

2. Die Reaktion zwischen Kaliumoxalat und Brom hat die folgenden Temperaturkoeffizienten zwischen 20 und 30° : 5,6 (dunkel), 2,65 (4725 \AA), 2,78 (5650 \AA), 3,04 (7304 \AA) und 4,42 (8500 \AA).

3. Die Reaktion zwischen Citronensäure und Kaliumpermanganat verläuft im Dunkeln bimolekular. Die Temperaturkoeffizienten zwischen 15 und 25° sind: 2,92 (dunkel), 2,23 (4725 Å), 2,31 (5650 Å), 2,43 (7304 Å) und 2,56 (8500 Å). Die Quantenausbeute schwankt zwischen 1,02 und 10,13.

4. Die Reaktion zwischen Oxalsäure und Jodsäure verläuft im Licht monomolekular. Eine merkliche Dunkelreaktion findet nicht statt. Der Temperaturkoeffizient zwischen 15 und 25° für eine 1000-Watt-Lampe ist 1,7. Die Quantenausbeute schwankt zwischen 11,2 und 26,2.

5. Die Quantenausbeute wächst mit der Temperatur und der Konzentration des reagierenden Systems sowie mit der Frequenz der einfallenden Strahlung.

6. Die Messung der Extinktionskoeffizienten all dieser Systeme zeigt, daß merkliche Absorption der Strahlung von 7000 Å stattfindet, und daß diese Absorption zur Beschleunigung der Reaktion führt.

7. Chemische Reaktionen können durch infrarote Strahlungen beschleunigt werden.

Allahabad (Indien), *University of Allahabad. Chemical Laboratory.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1930.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXXI.¹⁾

Das System Strontiumoxyd/Wasser

Von GUSTAV F. HÜTTIG und ANTON ARBES

Mit 3 Figuren im Text

I. Darstellung der untersuchten Präparate

A. Strontiumoxyhydrate, die durch Fällung einer wäßrigen Strontiumsalzlösung mit Lauge entstanden sind und im trockenen Zustande alterten:

Präparat A₁ [XXXI]: 200 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MERCK, rein, barytfrei) wurden in 400 g destillierten H_2O aufgelöst und bei 0° unter Fernhaltung des CO_2 der Luft tropfenweise mit 1000 cm³ H_2O versetzt, welches letzteres ungefähr die dem $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ äquivalente Menge KOH (Merck pro analysi) gelöst enthielt. Der entstandene Niederschlag wurde mit etwa 15000 cm³ H_2O gewaschen; er enthielt dann weder K^+ noch NO_3^- . Nach der Filtration auf einen Jenaer Glasfiliertiegel wurde der Niederschlag 5 Tage im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 (45%ig) aufbewahrt, wobei er die Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 8,24\text{H}_2\text{O}$ annahm. Hierauf wurde das Präparat in Glasröhren eingeschmolzen. Die Untersuchung des Präparates begann am 21. Tage nach der Fällung.

Präparat A₁' [XXXI] ist identisch mit dem vorigen Präparate, nur daß hier die Untersuchung am 70. Tage nach der Fällung begann.

Präparat A₂ [XXXI] ist identisch mit dem Präparat A₁ [XXXI], nur daß hier die Trocknung im Vakuumexsikkator über konzentrierter H_2SO_4 in der Dauer von 5 Tagen erfolgte, wobei das Präparat die Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 1,8\text{OH}_2\text{O}$ annahm; hierauf wurde es in einer Glasröhre eingeschmolzen. Zu Beginn der Untersuchung waren seit der Fällung 35 Tage verstrichen.

Präparat A₂' [XXXI] ist identisch mit dem vorigen Präparat, nur daß zwischen dem Beginn der Fällung und dem Beginn der Untersuchung 70 Tage verstrichen waren.

B. Strontiumoxydhydrate, die durch Fällung einer wäßrigen Strontiumsalzlösung mit Lauge entstanden sind und unter Wasser alterten:

Präparat B [XXXI] wurde zunächst in der gleichen Weise wie A₁ [XXXI] hergestellt. Nachdem der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen war, stand er 98 Tage unter 200 cm³ destillierten Wasser in einem allseitig geschlossenen

¹⁾ XXX: G. F. HÜTTIG u. R. MYTYZEK, Z. anorg. u. allg. Chem. derzeit im Druck befindlich. Vgl. insbesondere auch die Mitteilungen über die Systeme $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$: XXVIII, G. F. HÜTTIG u. A. ARBES, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 161; $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$: XVIII, G. F. HÜTTIG u. W. FRANKENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 403; $\text{BeO}/\text{H}_2\text{O}$: XXVII, G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 364.

Gefäß bei Zimmertemperatur. Hierauf wurde er abfiltriert und während 24 Stunden in den Vakuumexsikkator über H_2SO_4 (64%ig) gestellt, wobei er die Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 7,65\text{H}_2\text{O}$ annahm; dann begann sofort die Untersuchung.

C. Alterung unter Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck.

Präparat C [XXXI]: Ein 21 Tage altes Präparat A_1 [XXXI] wurde mit einem großen Überschuß an Wasser in ein Bombenrohr eingeschmolzen, dann wurde die Temperatur während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 195°C gesteigert, bei dieser Temperatur während 5 Stunden belassen und dann wieder während 3 weiteren Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Hierauf wurde filtriert und 3 Tage im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 (64%ig) getrocknet, wobei das Präparat die Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 1,86\text{H}_2\text{O}$ annahm. In diesem Zustande wurde es in Glasröhren eingeschmolzen; die Untersuchung begann am 21. Tage nach der Fällung.

D. Präparate, welche durch Addition von flüssigem H_2O an SrO entstanden sind:

Präparat D [XXXI]: Etwa 50 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde in einer Porzellanschale zunächst 20 Stunden über dem Bunsen- und Teclubrenner erhitzt und zuletzt im elektrischen Ofen $1\frac{1}{2}$ Stunden unter öfteren Umrühren bei 1100°C geglüht. Nach dem Erkalten wurde das entstandene SrO mit einer großen Menge Wasser versetzt und in diesem Zustande für die Dauer von 6 Tagen in einen leeren Exsikkator gestellt. Hierauf wurde das Präparat über H_2SO_4 (55%ig) im Vakuumexsikkator getrocknet, wobei es sich auf die Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 2,18\text{H}_2\text{O}$ einstellte; anschließend erfolgte die Untersuchung.

E. Präparate, welche durch Addition von Wasserdampf an SrO entstanden sind:

Präparat E_1 [XXXI]: Das Präparat A_1 [XXXI] wurde bei 510°C im Tensieudiometer unter ständigem Evakuieren entwässert und dann über dem Präparat während 23 Stunden eine Gasphase von dem konstanten Wasserdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10\text{ mm}$ bei Zimmertemperatur gelagert. Nach dieser Zeit nahm das Präparat kein Wasser mehr auf; es hatte sich auf die Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 1,83\text{H}_2\text{O}$ eingestellt.

Präparat E_2 [XXXI] (vgl. Abschnitt 3) wurde in der gleichen Weise wie das vorangehende Präparat E_1 hergestellt, nur daß die Entwässerung zu SrO bei 470° erfolgte und der konstante Wasserdampfdruck auf dem Wege eines feuchten Luftstromes über dem Bodenkörper erhalten wurde; während der Wiederaufnahme des Wassers ließ man hier die Temperatur während 117 Stunden von 470° auf Zimmertemperatur sinken und setzte diese Einwirkung während 36 Stunden noch bei Zimmertemperatur fort. Das Präparat hatte die Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 2,118\text{H}_2\text{O}$.

F. Strontiumoxyde.

Präparat F_1 [XXXI]: Das Präparat A_1 [XXXI] wurde im Platintiegel während $1\frac{1}{2}$ Stunden über dem Gebläse geglüht.

Präparat F_2 [XXXI]: Das Präparat A_1 [XXXI] wurde bei 500° im Vakuum entwässert.

2. Die Ergebnisse der isobaren Entwässerungen

($p_{H_2O} = \text{konstant} = 10 \text{ mm}$) sind in den Figg. 1 und 2 in der gewohnten Weise graphisch wiedergegeben¹⁾.

Die bei den einzelnen Präparaten experimentell festgestellten Punkte sind mit dem folgenden, jeder Präparatbezeichnung beigegebenen Zeichen kenntlich gemacht:

In der Fig. 1: $A_1 \times$, $A'_1 \bullet$, $A_2 \circ$, $B *$, $C \triangle$.

In der Fig. 2: $D \times$, $E_1 \circ$, $A'_2 \bullet$. — Bei den Angaben bezüglich des Präparates A_1 sind die Ergebnisse zweier verschiedener Versuchsserien vereinigt.

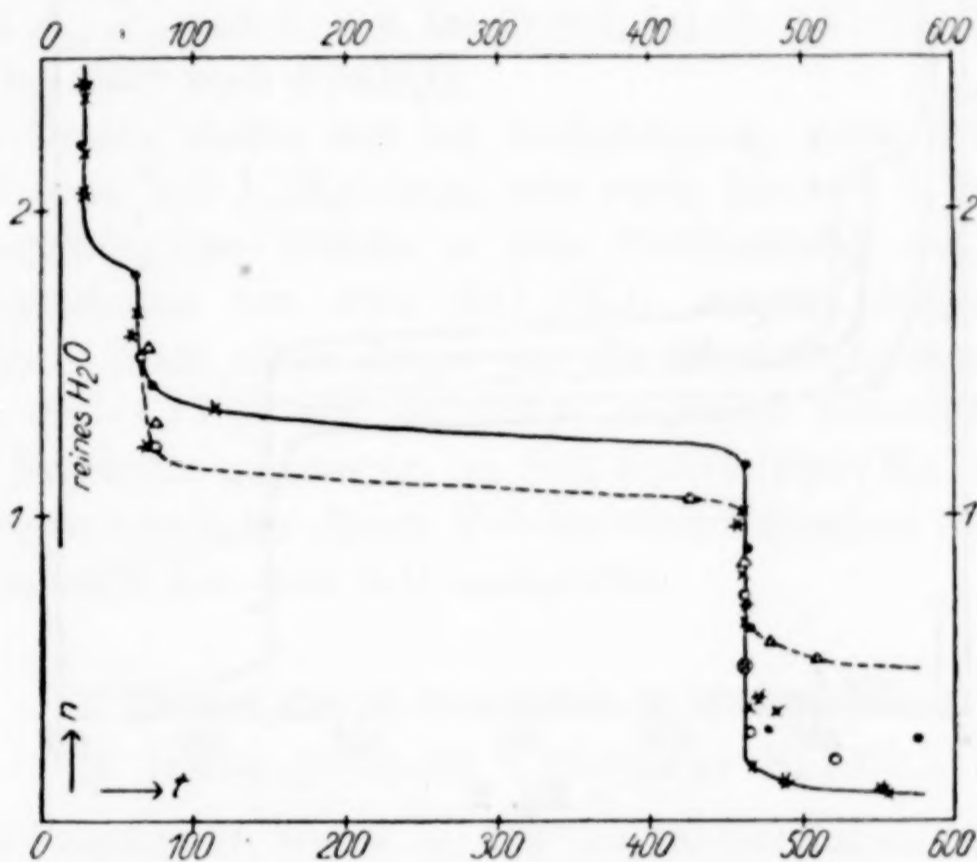


Fig. 1

Bis zu einer Entwässerung etwas entsprechend der Zusammensetzung $SrO \cdot 0,6H_2O$ lassen sich die an den Präparaten A_1 und A'_1 gewonnenen Ergebnisse (in der Fig. 1 voll ausgezogene Kurve) einerseits und die an den Präparaten A_2 , B und C erhaltenen Ergebnisse (in der Fig. 1 gestrichelt ausgezogene Kurve) andererseits durch je eine gemeinschaftliche Kurve darstellen. Für die Zwecke eines Vergleiches sind diese beiden Kurven (ohne Wiederholung der ihnen zugrunde liegenden experimentell ermittelten Punkte) in der Fig. 2 noch einmal eingezeichnet.

Diejenigen Teile der Entwässerungsversuche, welche wasserreicheren Bodenkörpern als etwa $SrO \cdot 2,5H_2O$ entsprechen, sind

¹⁾ Die zahlenmäßige Wiedergabe der Ergebnisse ist enthalten bei A. ARBES, Dissertation, Deutsche Technische Hochschule Prag 1930.

in der obigen graphischen Darstellung nicht aufgenommen. Die für die Präparate A_1 , A'_1 und B erfolgte Untersuchung dieses Gebietes zeigte, daß hier der Wasserdampfdruck von 10 mm immer bei einer zwischen 27° und 28° liegenden Temperatur erreicht wird. Der gleiche Wasserdampfdruck wird bei reinem Wasser an ebener Oberfläche bereits bei 11°C erreicht.

Bei allen Präparaten tritt eine Steigerung der Zersetzungstemperatur ein, wenn die Entwässerung unterhalb der Zusammensetzung

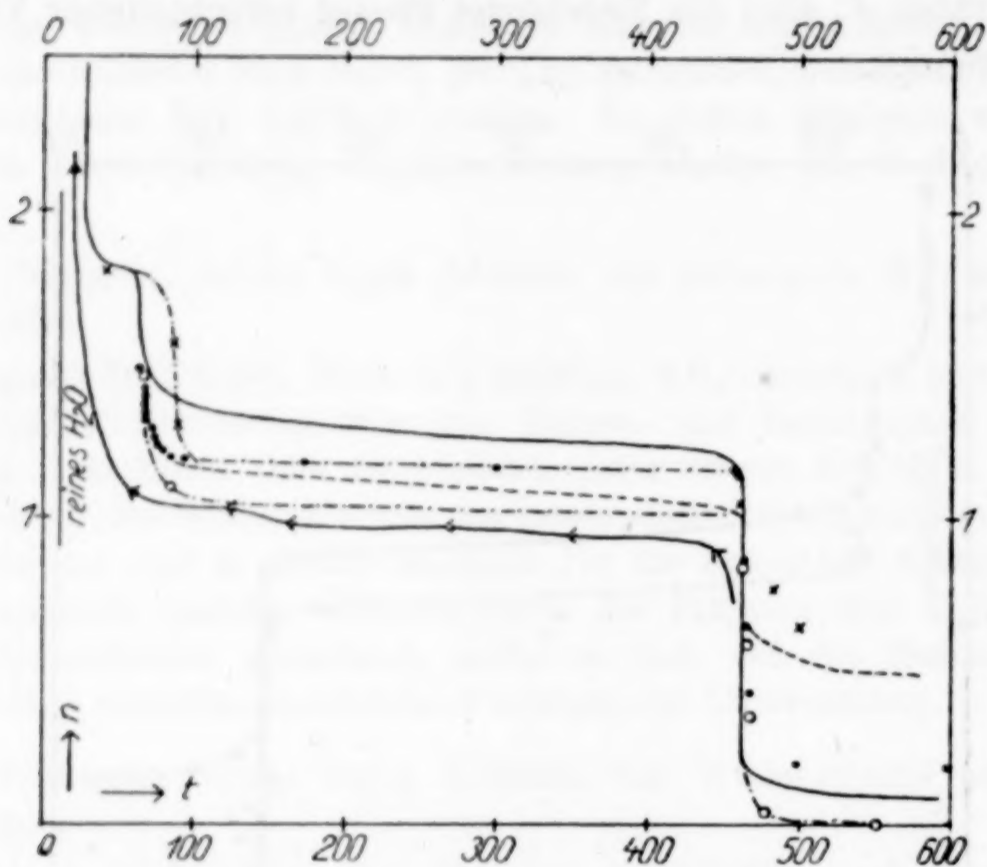


Fig. 2

$\text{SrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fällt. In dem nun vorliegenden, zwischen $\text{SrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ liegenden Gebiete, verhalten sich die einzelnen Präparate sehr verschieden. Die an dem Präparat D erhaltenen Werte nähern sich stark einem treppenförmigen Verlauf der Isobaren, wohingegen bei den anderen Präparaten, z. B. auch bei dem Präparat A'_2 mehr eine zeolithische Wasserbindung in Erscheinung tritt. Die Entfernung der Lage der Kurve von der Horizontalen $n = 1$ in der Richtung höherer Wasserwerte, ist am größten bei A_1 und A'_1 , geringer bei A'_2 , noch geringer bei A_2 , B und C und am geringsten bei D und E_1 , bei welcher letzterem Präparat sie praktisch gleich Null wird.

Ist einmal die Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ erreicht, so zeigen alle Präparate (auch das durch Addition von Wasserdampf an SrO erhaltene Präparat E_1) die gleiche Zersetzungstemperatur von $466 \pm 2^\circ$. Einzelne Präparate (nämlich A_1 , A'_1 und A'_2) zeigen die gleiche

Zersetzungstemperatur schon bei einer zwischen $\text{SrO} \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrO} \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$ liegenden Zusammensetzung.

Diese gleiche Zersetzungstemperatur zeigen auch übereinstimmend alle Präparate mit einem unterhalb der Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ liegenden Wassergehalt. Nur die allerletzten Anteile benötigen zur isobaren Entfernung die bekannte weitere Temperatursteigerung. Diese Temperatursteigerung wird bei den verschiedenen Präparaten, bei einem verschiedenen Wassergehalt im Bodenkörper, erforderlich. Der so charakterisierte Wassergehalt (Mole $\text{H}_2\text{O}/1\text{SrO}$) hat bei den einzelnen Präparaten die folgenden Zahlenwerte: Bei E_1 : 0,05, bei A_1 , A'_2 und B : 0,2, bei C : 0,6, bei D : 0,8. Das Präparat C enthält bei 730° noch $0,54\text{H}_2\text{O}$.

Die Drucke stellen sich bei Bodenkörpern, deren Wassergehalt oberhalb etwa $\text{SrO} \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$ liegt, sehr rasch (in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde ein). Die Einstellung der Drucke in dem Vertikalabfall unterhalb der Zusammensetzung von etwa $\text{SrO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ benötigt durchschnittlich 4 Stunden. Noch etwas länger ist die Einstellungsdauer in dem zwischen $\text{SrO} \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ liegenden Intervalle.

Im Gegensatz zu unseren an dem System $\text{BaO}/\text{H}_2\text{O}$ gemachten Erfahrungen wurde bei diesen Entwässerungsversuchen das Glas der Gefäße niemals von dem SrO angegriffen.

3. Versuche über die Reversibilität der Wasserabspaltung

(vgl. hierzu Abschnitt 1, Präparat E_2 [XXXI])

Das Präparat A_1 wurde bei 470° im Tensieudiometer unter ständigem Evakuieren bis zur Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 0,229\text{H}_2\text{O}$ entwässert; dann wurden in einer schon früher verwendeten und beschriebenen¹⁾ Versuchsanordnung dynamische Wiederbewässerungsversuche durchgeführt.

In der Tabelle 1 sind in der Reihe a die Temperaturen angegeben, bei welchen die Versuche stattfanden; in der Reihe b ist die Dauer (Stunden) angegeben, während welcher das Präparat einem Luftstrom mit dem Partialdruck des Wasserdampfes $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10\text{ mm}$ ausgesetzt war. In der Reihe c ist die Anzahl Mole $\text{H}_2\text{O} = n$ angegeben, die der Bodenkörper nach einer solchen Behandlung auf 1 Mol SrO festhält. Die Aufeinanderfolge der Versuche war die gleiche, wie es die Reihenfolge anzeigt in der

¹⁾ XVIII: G. F. HÜTTIG u. W. FRANKENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 406, 3. Absatz u. a. O.

Tabelle 1

a = 445	350	270	165	135	56—61	20°
b = 10	20	21	23	20	23	36
c = 0,876	0,941	0,967	0,977	1,030	1,065	2,118

Diese Werte sind in der Fig. 2 graphisch wiedergegeben, wobei die einzelnen experimentell erhaltenen Punkte mit < bezeichnet sind.

4. Die Debyeogramme

sind unter den gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen, und in der Fig. 3 in der gleichen Weise dargestellt, wie dies schon früher¹⁾ geschehen ist.

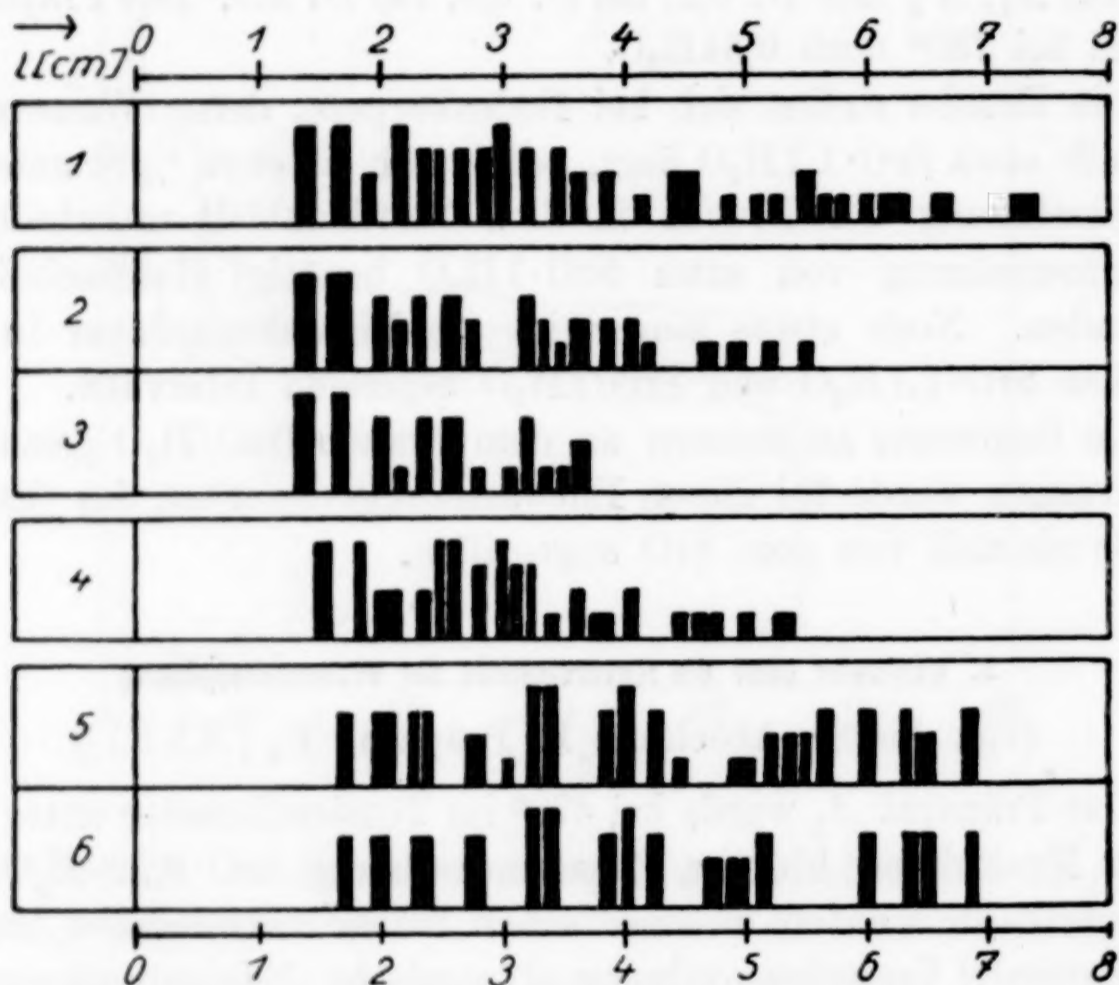


Fig. 3

(Kupferstrahlung. — Durchmesser der Kamera = 77,6 mm. — Belichtungszeit durchschnittlich = 2 Stunden. — Spannung = 35000 Volt. — Stromstärke = 12 MA. — Stäbchendicke = 1 mm)

In der Fig. 3 sind die Debyeogramme folgender Präparate wiedergegeben: Nr. 1: Präparat A_1 ($\text{SrO} \cdot 8,24\text{H}_2\text{O}$); dieses Debyeogramm zeigt als einziges der untersuchten Präparate im hohen Maße innerhalb der Interferenzringe starke schwarze Punkte, wie sie von einem gröber kristallinen Pulver herrühren. — Nr. 2: Präparat D ($\text{SrO} \cdot 2,18\text{H}_2\text{O}$). —

¹⁾ Vgl. z. B. XVII: G. F. HÜTTIG u. R. KASSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 285.

Nr. 3: Gleichfalls Präparat *D*, jedoch bei einer erheblich kürzeren Belichtungszeit aufgenommen. — Nr. 4: Ist das Präparat A_1 , das im Tensieudiometer bei 80° C bis zu einer Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 1,05 \text{H}_2\text{O}$ durch Abpumpen des Wasserdampfes entwässert wurde. — Nr. 5 ist das Präparat A_1 , welches im Tensieudiometer durch Evakuieren bei 500° bis nahezu zur Zusammensetzung SrO entwässert wurde. — Nr. 6 ist ein durch Glühen von Strontiumnitrat bei 1000° gewonnenes Strontiumoxyd.

5. Auswertung

Das in der Literatur beschriebene wasserreichste Hydrat des Strontiumoxyds ist das $\text{SrO} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ($= \text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$). Die Existenz eines solchen Hydrates ist bisher von allen Autoren, die sich mit dem System $\text{SrO}/\text{H}_2\text{O}$ befaßt haben, angenommen worden, insbesondere hat G. NATTA¹⁾ in Übereinstimmung mit BROOKE²⁾ die Zugehörigkeit dieser Verbindung zum tetragonalen Kristallsystem festgestellt und auf Grund seiner röntgenspektroskopischen Untersuchungen die genaue Lage der einzelnen Atome innerhalb des Kristallgitters beschrieben.

Wir können daher die Existenz einer durch ein eigenes Kristallgitter gekennzeichneten Verbindung $\text{SrO} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ als durch die früheren Autoren bereits bewiesen ansehen. Auch unser Debyeogramm des Präparats A_1 ($= \text{SrO} \cdot 8,24 \text{H}_2\text{O}$), wie es in der Fig. 3 (Abschn. 4) unter Nr. 1 wiedergegeben ist, zeigt eine individuelle Röntgencharakteristik, die grundsätzlich verschieden ist von denjenigen Charakteristiken, welche wir an wasserärmeren Präparaten beobachtet haben.

Demgegenüber ist es belanglos, daß selbst die wasserreichsten von uns hergestellten Präparate (A_1 und A'_1 : $\text{SrO} \cdot 8,24 \text{H}_2\text{O}$; *B*: $\text{SrO} \cdot 7,65 \text{H}_2\text{O}$) einen geringeren Wassergehalt aufweisen als der Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ entsprechen würde. Unsere Messungen lassen schließen, daß unsere sämtlichen Präparate bei Zimmertemperatur (20° C) einen Wasserdampfdruck von etwa 6 mm haben, solange sich die Entwässerung in dem Intervall $\text{SrO} \cdot 7,6 \text{H}_2\text{O}$ (= erster Punkt unserer Versuche) bis etwa $\text{SrO} \cdot 2,3 \text{H}_2\text{O}$ bewegt. Es ist daher verständlich, daß eine 64%ige H_2SO_4 (bei dem Präparat *B*) mit dem Wasserdampfdruck von nur etwa 2,2 mm allmählich auch diesen so gekennzeichneten Wassergehalt dem Präparat zu entziehen vermag.

¹⁾ G. NATTA, Gazz. chim. Ital. 58, 870—882 (Chem. Zbl. 1929, I, 1784).

²⁾ BROOKE, Ann. Phil. 23 (1824), 287; vgl. auch GROTH, Chem. Kryst. 1906, I, 119.

Auffallend ist es, daß sich bei einem Lagern über einer 45%igen H_2SO_4 , die den Dampfdruck von etwa 8 mm besitzt, die Zusammensetzung des Präparates auf $\text{SrO} \cdot 8,24\text{H}_2\text{O}$ einstellte. Diese Beobachtung, sowie die Dampfdruckmessungen von MÜLLER-ERZBACH¹⁾ welche in dem Intervall $\text{SrO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bis $\text{SrO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ den — im Vergleich zu den späteren Entwässerungsprodukten — hohen Wasserdampfdruck von 11,0 mm (bei 17,6°) feststellen, berechtigen zu der Vermutung, daß dieses letzte Mol H_2O anders und zwar lockerer gebunden ist als die späteren von der Entwässerung erfaßten Wassermoleküle. Nahezu der gleiche Zersetzungsdruck wird von JOHNSTON gemessen (z. B. $p_{\text{H}_2\text{O}} = 11,1$ mm für 15,2°), jedoch im Widerspruch zu allen übrigen Autoren, einem Bodenkörper von der Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben.

Sieht man von dieser letzteren Beobachtung JOHNSTONS ab und berechnet man aus den von den verschiedenen Autoren bei der Entwässerung in dem Intervall $\text{SrO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bis $\text{SrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ beobachteten Druck/Temperaturzusammengehörigkeiten mit Hilfe des NERNST'schen Wärmetheorems die Temperatur, bei welcher der Zersetzungsdruck = 10,0 mm ist, so ergeben sich die folgenden Daten, denen in Klammern die zugehörige Zusammensetzung des Bodenkörpers beigelegt ist: JOHNSTON²⁾: 26,5 bis 27° ($\text{SrO} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$), unsere 43 direkten Messungen, die in dem Intervall $\text{SrO} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ bis $\text{SrO} \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ liegen, sind ausnahmslos und übereinstimmend bei allen Präparaten: $27,5^\circ \pm 0,5$. LESCOEURS³⁾: 29 (bei nicht näher definiertem Bodenkörper), MÜLLER-ERZBACH¹⁾: 32 ($\text{SrO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bis $\text{SrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), JOHNSTON²⁾ 36 bis 44° ($\text{SrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, während der Entwässerung des Bodenkörpers innerhalb des angegebenen Intervalls ansteigend). Diese letztere Feststellung von JOHNSTON bezieht sich offenbar schon auf Präparate mit geringerem Wassergehalt als sie in diesem Absatz betrachtet werden. Im übrigen ist übereinstimmend und eindeutig zu entnehmen, daß es irgendwelche chemische Verbindungen mit einem zwischen $\text{SrO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ liegenden Wassergehalt nicht gibt und daß der von uns in diesem Intervall gemessene Temperaturwert = $27,5 \pm 0,5$ eine sehr gut reproduzierbare Größe darstellt, indem nicht nur unsere Messungen, sondern auch die Messungen dreier anderer Autoren zum Teil sehr gut, zum Teil befriedigend übereinstimmen.

¹⁾ MÜLLER-ERZBACH, Ber. 20 (1887), 1628.

²⁾ JOHNSTON, Z. phys. Chem. 62 (1908), 330.

³⁾ LESCOEURS, Compt. rend. 103, 1260; Jahresbericht 1886, 152.

Aus den thermochemischen Messungen von DE FORCRAND¹⁾ folgt die Gleichung: $\text{SrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + 7\text{H}_2\text{O} (\text{flüssig}) = \text{SrO} \cdot 9\text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + 19\,530 \text{ cal.}$ Auf dieser Grundlage läßt sich die Zersetzungstemperatur des Bodenkörpers ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$) in diesem Intervall mit etwa $36\text{--}40^\circ$ abschätzen, was zumindest der Größenordnung nach mit den direkt experimentell ermittelten Daten übereinstimmt. Man wird daher die gemessenen Gleichgewichtswerte als einem thermodynamisch reversiblen Gleichgewicht zugehörig bezeichnen können.

Wir konnten beobachten, daß die Zersetzungstemperatur auch weiter noch die gleiche bleibt ($27,5^\circ$), wenn man die Entwässerung über die Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ fortsetzt. Erst wenn die Entwässerung bis zur Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ fortgeschritten ist, erfolgt ein sehr geringfügiger Anstieg der Zersetzungstemperatur, der erst merkliche Beträge beim Unterschreiten der Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ annimmt. Bei einer solchen Sachlage erscheint die vereinzelt dastehende Annahme JOHNSTONS über die Existenz einer Verbindung $\text{SrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nicht gerechtfertigt.

Bei der Entwässerung, welche von dem Bodenkörper $\text{SrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zum Bodenkörper $\text{SrO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ führt, treten qualitativ ähnliche Erscheinungen auf, wie sie in dem gleichen Intervall bei dem System $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ beobachtet wurden.²⁾ Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch dadurch gegeben, daß die Bodenkörper von der ungefähren Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine eigene Röntgencharakteristik besitzen (= Debyeogramm Nr. 2 und das damit übereinstimmende Debyeogramm Nr. 3, vgl. Abschn. 4, Fig. 3), welche sowohl von der Röntgencharakteristik der wasserreicheren Präparate (Nr. 1) als auch derjenigen der wasserärmeren (Nr. 4) verschieden ist. Auch die Entwässerungskurven einzelner Präparate (insbesondere Präparat D) zeigen — im Gegensatz zu sämtlichen Präparaten des Systems $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ — in diesem Intervall eine recht weitgehende Näherung an die eine stöchiometrisch-chemische Verbindung anzeigende Treppenkurve. Aus der thermochemischen Gleichung von DE FORCRAND (l.c.) $\text{SrO} \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + \text{H}_2\text{O} (\text{flüssig}) = \text{SrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + 5070 [\text{cal}]$ berechnet sich für $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$ eine Zersetzungstemperatur von etwa $94\text{--}100^\circ$. Dies steht auch in Übereinstimmung mit der integralen Wärme $\int_1^2 Q \, dn$

¹⁾ DE FORCRAND, Compt. rend. 147, 165 (Chem. Zbl. 1908, II, 759).

²⁾ G. F. HÜTTIG u. A. ARBES, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 168, Abschn. 5, Absatz 2.

bzw. mit der mittleren Zersetzungstemperatur in diesem Entwässerungsintervall, wie sie sich aus unseren Messungen ergibt.

Im übrigen zeigen aber die Entwässerungskurven unserer Präparate in diesem Entwässerungsintervall eine individuell verschiedene Charakteristik. Diese Verschiedenheiten sind weniger bedingt durch die Alterungsvorgänge unter gewöhnlichen Umständen innerhalb eines trockenen Präparates; so zeigt das 70 Tage alte Präparat A'_1 praktisch die gleiche Charakteristik wie das gleiche, 21 Tage alte Präparat (A_1). Wesentlich bedingt sind hingegen die Unterschiede durch die Art der Darstellung: die durch Fällung und nachherige Trocknung entstandenen Präparate (A_1 , A'_1 , A_2) zeigen eine vorwiegend kontinuierliche Art der Wasserabgabe, wohingegen die durch Addition von Wasser — gleichgültig ob im flüssigen oder dampfförmigen Zustande — an SrO entstandene Präparate das Wasser mehr nach Art einer chemischen Bindung festhalten (D , E_1). Die aus den Präparaten A durch gewaltsame Alterung — wie Druckerhitzung (C) oder Alterung unter dem hier mit einer starken Lösungsfähigkeit begabten Wasser — entstandenen Präparate (B) zeigen in dieser Beziehung eine Mittelstellung. Man wird daher annehmen müssen, daß der freiwillig verlaufende Vorgang in einem Übergang aus der regellosen in die ortsfeste Bindungsart des Wassers besteht. Die Eigentümlichkeit einzelner Präparate (z. B. A'_1) einen Gehalt bis $0,2\text{H}_2\text{O}$, der über das Monohydrat hinausgeht mit der gleichen Festigkeit zu halten, wie das Monohydrat selbst, ist auch schon bei dem System $\text{CdO}/\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ beobachtet worden.

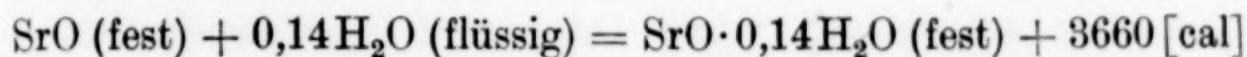
Sowohl die Entwässerungskurve als auch die individuelle Röntgencharakteristik der Bodenkörper von der ungefähren Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (Debyeogramm Nr. 4, Fig. 3, Abschn. 4) beweisen die Existenz einer Verbindung $\text{SrO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

In dem Intervall $\text{SrO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ bis SrO zeigt die isobare Entwässerung diejenigen Erscheinungen, wie sie bis jetzt prinzipiell in der gleichen Weise nahezu bei allen Systemen zweiwertiger Metalle beobachtet worden sind. Die Temperaturlage dieses Vertikalabfalles war bei dem System $\text{BeO}/\text{H}_2\text{O}$ sehr abhängig von der Vorgeschichte des Präparates, weniger stark abhängig bei dem System $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$, nahezu unabhängig bei dem System $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ und zeigt nun bei dem System $\text{SrO}/\text{H}_2\text{O}$ bei sämtlichen Präparaten eine durch die Temperatur 466 ± 2 gekennzeichnete, streng reproduzierbare Lage. Der von

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. R. MYTYZEK, XXVI: Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 355.

JOHNSTON¹⁾ für ein Präparat $\text{SrO} \cdot 0,66\text{H}_2\text{O}$ für 470° angegebene Zersetzungsdruck von 12 mm stimmt auf das Beste mit unserer Beobachtung überein. Auf Grund der direkten thermochemischen Messungen von DE FORCRAND (l. c.) ergibt sich für die Reaktion $\text{SrO} \cdot 0,14\text{H}_2\text{O}$ (fest) + $0,86\text{H}_2\text{O}$ (flüssig) = $\text{SrO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fest) die Wärmetönung von 15 770 [cal], während sich für die gleiche Reaktion aus unseren Messungen, etwa bei unserem Präparat E_1 die Wärmetönung von 15 900 [cal] berechnet. Die Angaben von DE FORCRAND, denen zufolge das Monohydrat $\text{SrO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 375° schmilzt, dürfte irrig sein, da wir bei unseren Entwässerungsversuchen niemals ein Schmelzen beobachteten und sich auch bei JOHNSTON keine solche Angabe vorfindet.

Die letzten Anteile des zu entfernenden Wassers sind erheblich fester gebunden. Dieser Effekt ist auch thermochemisch von DE FORCRAND in der Gleichung



erfaßt worden. Nach unseren Beobachtungen verhalten sich die verschiedenen Präparate in bezug auf Menge ($0,05$ bis $0,8\text{H}_2\text{O}$) und Festigkeit der Bindung dieses Wassers sehr verschieden. — Eine einfache Parallelität zu den Verschiedenheiten der Präparate untereinander wie sie in dem Entwässerungsintervall $\text{SrO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bis $\text{SrO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ beobachtet werden, kann nicht festgestellt werden. Am geringsten ist dieser Effekt bei dem durch Addition von dampfförmigem Wasser an Strontiumoxyd entstandenen Präparate E_1 und nicht viel größer bei den durch Fällung entstandenen Präparaten A_1 , A'_2 und B . Am größten ist dieser Effekt bei dem durch Löschen von Strontiumoxyd mit flüssigem Wasser entstandenen Präparat D und nicht viel geringer bei dem durch intensives Altern entstandenen Präparat C . Man wird angesichts einer solchen Sachlage vermuten müssen, daß mindestens bis zu einem gewissen Grad diese festere Wasserbindung dem stabilsten Zustande entspricht.

Eine von allen wasserhaltigen Präparaten verschiedene Röntgencharakteristik zeigt das wasserfreie Strontiumoxyd. Diese ist jedoch gleich, ob das Oxyd auf dem Wege eines Glühens bei hoher Temperatur erhalten wurde (Nr. 6, Fig. 3, Abschn. 4) oder ob das Oxyd durch vorsichtiges Entwässern bei tieferen Temperaturen hergestellt wurde (Nr. 5). Die drei schwachen Linien, die in dem letzteren Falle mehr

¹⁾ Vgl. Fußnote 2, S. 232.

beobachtet wurden, dürften auf einen geringen Gehalt von $\text{SrO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zurückzuführen sein.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß sämtliche hier auf dem Wege der Entwässerung beobachteten Gleichgewichte sich zwar nicht mit den gleichen Beträgen, aber vergleichsweise nur hiervon wenig verschieden bei der Bewässerung (vgl. Abschn. 3) einstellten; es ist also, abgesehen von dem Vergleich mit den thermochemischen Messungen auch auf diesem Wege eine recht weitgehende Reversibilität der in dieser Arbeit mitgeteilten Gleichgewichte festgelegt worden.

Prag, *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1930

Über das System $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$

VON ERNST JÄNECKE UND ERICH RAHLFS

Mit 6 Figuren im Text

Ammonnitrat ist eines der wenigen anorganischen Salze, dessen Löslichkeit in Wasser vom kryohydratischen Punkt des Salzes bis zum Schmelzpunkt bestimmt wurde. Die neueste Untersuchung stammt von MILLICAN, JOSEPH und LOWRY.¹⁾ Die Bodenkörper der gesättigten Lösungen sind bei den verschiedenen Temperaturen die zugehörigen Formen des festen Ammonnitrats. Aus dem Schmelzfluß $169,6^\circ$ erstarrt Ammonnitrat in isometrischen Kristallen, bei $125,2^\circ$ geht es in die tetragonale Form über, bei $84,2^\circ$ bildet es eine orthorhombische Form, bei $32,1^\circ$ eine zweite orthorhombische Form, und unterhalb -16° kristallisiert es tetragonal. Die Verschiebung der Umwandlungstemperatur mit dem Druck ist von BRIDGMAN eingehend studiert worden. Die zwischen $84,2^\circ$ und $32,1^\circ$ bestehende orthorhombische Form verschwindet bei höherem Druck. BOWEN hat gezeigt, daß die Bildung dieser Form auch bei gewöhnlichem Druck vielfach unterbleibt und daß sich dann bei 50° die tetragonale Form sogleich in die zweite orthorhombische umwandelt. Diese beiden Formen sind demnach bei der Temperatur von 50° metastabil²⁾. Auch die Dampfdrucke der Ammonnitratlösungen sind bereits Gegenstand von Untersuchungen gewesen, jedoch für die gesättigten Lösungen nur bis 105° . Die Dampfdrucke zwischen $11,6^\circ$ und $31,6^\circ$ wurden von PRIDEAUX³⁾ untersucht, die zwischen 19° und 30° von EDGAR und SWAN⁴⁾ und die zwischen 10° und 50° von ADAMS und MERZ⁵⁾. Die folgende Tabelle 1 enthält die Werte, die in den Intern. Crit. Tab. III, 362 angegeben sind.

Tabelle 1

Dampfdrucke gesättigter NH_4NO_3 -Lösungen

10	15	20	25	30	32,1	40	50 ^o
6,45	8,55	11,25	14,7	19,0	21,05	29,2	42,95 mm
60	70	80	84,2	90	95	100	105 ^o
61,1	84,9	115,4	130,3	143,9	156,5	169,6	(183,4) mm

¹⁾ MILLICAN, JOSEPH u. LOWRY, Journ. chem. Soc. **121** (1922), 359; LANDOLT-BÖRNSTEIN III, 254.

²⁾ Journ. phys. Chem. **27** (1926), 724.

³⁾ PRIDEAUX, Journ. Soc. chem. Ind. **39** (1920), 182.

⁴⁾ EDGAR u. SWAN, Journ. Amer. Chem. Soc. **44** (1922), 570.

⁵⁾ ADAMS u. MERZ, Ind. Eng. Chem. **21** (1929), 305.

Diese Werte gehen bis 105° hinauf, Es sind offenbar ausgeglichene Werte, die sich den vorher angegebenen Untersuchungen ziemlich gut anpassen. Die neuesten Werte von ADAMS und MERZ allerdings, die in der Tabelle 2 vermerkt sind, sind für niedere Temperaturen ein wenig höher.

Tabelle 2

Dampfdrucke nach ADAMS und MERZ¹⁾

10	15	20	25	30	40	50°
6,88	8,95	11,74	14,94	18,93	29,11	44,71 mm

Wenn die Dampfdrucke für die gesättigten Lösungen weiter verfolgt werden, so steigen sie zunächst an und müssen alsdann nach Erreichung eines Maximums wieder abfallen, um bei dem Schmelzpunkt des Ammonnitrats im Endpunkt der Sättigungskurve praktisch gleich Null zu werden. Die Ausdehnung der Untersuchung auf höhere Temperaturen hatte besonders deswegen Interesse, weil der Schmelzpunkt des Ammonnitrats verhältnismäßig tief liegt und deswegen auch die Dampfdrucke der gesättigten Lösung nicht sehr hoch steigen können. Es war anzunehmen, daß die rückläufige Tensionskurve der gesättigten Lösung experimentell bestimmt werden konnte. Die Verminderung des Dampfdrucks gesättigter Lösungen bei Steigerung der Temperatur ist von besonderem Interesse. Es folgt daraus das eigentümliche Verhalten, daß umgekehrt gewisse hochkonzentrierte gesättigte Lösungen bei höheren Temperaturen niedrigere Dampfdrucke haben, als bei tieferen, so daß bei einer Herabsetzung der Temperatur eine Drucksteigerung stattfindet. Das Verhalten von Salzen in wäßrigen Lösungen ist in bezug hierauf theoretisch seit längerer Zeit bekannt. Es wurde bei ROOZEBOOM untersucht und besonders in seinem Buch über Phasenlehre II₁, 353 eingehend auseinandergesetzt. Bei den meisten Lösungen anorganischer Salze wird der Dampfdruck von 1 Atmosphäre in den gesättigten Lösungen erreicht. Dieses ist der sogenannte erste Siedepunkt der gesättigten Lösung. Es muß aber außer dieser gesättigten Lösung für jedes Salz ein anderer Sättigungspunkt vorhanden sein, bei dem ebenfalls der Dampfdruck von 1 Atmosphäre besteht. Dieser wird bekanntlich der zweite Siedepunkt genannt. Die interessanten Folgerungen, die sich hieraus ergeben, sind von ROOZEBOOM eingehend erörtert worden. An organischen Salzen wurde von SMITS an den Salzen KNO_3 , NaNO_3 , NaClO_3 , AgNO_3 und TlNO_3 der erste und zweite Siedepunkt der gesättigten Lösungen experimentell bestimmt. Die Lösungen von Silbernitrat mit Wasser sind die einzigen

¹⁾ ADAMS u. KERZ, Ind. Eng. Chem. 21 (1929), 305.

für die der gesamte Verlauf der Tensionskurve durch Messungen bis zum Schmelzpunkt festgelegt wurde. Unsere Untersuchung über das Ammonnitrat ist demnach die zweite Bestimmung für die Dampfdruckkurve eines anorganischen Salzes, die vom tiefsten Punkt bis zum Schmelzpunkt ausgedehnt wurde. Die folgende Tabelle 3 gibt die Werte wieder für die Dampfdrucke der gesättigten sowie auch von verdünnten Lösungen.

Tabelle 3
Dampfdrucke gesättigter und verdünnter Ammonnitratlösungen

Nr.	<i>t</i>	P Atm.	P mm	Zusammensetzung der Gemische
1	103	0,842	640	49,9 Gew.-% NH_4NO_3
2	101	0,772	587	
3	94,5	0,613	466	
4	93,0	0,584	444	
5	80,5	0,356	271	
6	65,5	0,196	149	
11	117	0,844	641	75,8%
12	113	0,736	560	
13	101,5	0,499	379	
14	80,5	0,238	181	
21 ¹⁾	89	0,179	136	89,1%
22 ¹⁾	80	0,147	112	
23 ¹⁾	61	0,086	65	
24 ¹⁾	42	0,039	30	
25 ¹⁾	28	0,026	20	
31	143,5	0,942	716	89,7%
32	135	0,740	563	
33	124,5	0,549	417	
34	118	0,447	340	
36 ¹⁾	76	0,132	100	96,1%
41 ¹⁾	124	0,256	195	
42 ¹⁾	100	0,234	178	
43 ¹⁾	80	0,160	122	99,4%
51 ¹⁾	165	0,072	55	
52 ¹⁾	160,5	0,132	100	
53 ¹⁾	150	0,220	167	
54 ¹⁾	140	0,245	186	
55 ¹⁾	124	0,260	198	
56 ¹⁾	102	0,226	172	

Für die Dampfdruckmessungen wurde als Nullinstrument ein Isoteniskop²⁾ benutzt, wie es in Fig. 1 wiedergegeben ist. Bei *c* ist ein Hahn angebracht und darüber ein Glasschliff, durch den das Isoteniskop mit einem Quecksilbermanometer verbunden wird. Im Raum zwischen Isoteniskop und Manometer kann mit Hilfe von Luftpumpe und Luftschleuse der Luftdruck so eingestellt werden,

¹⁾ Gesättigte Lösungen

²⁾ SMITH u. MENZIES, Journ. Amer. Chem. Soc. 32 (1910), 897.

daß das Quecksilber bei *d* in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Nach sorgfältiger Trocknung des Apparates wurden Ammonnitrat und Wasser in das Reaktionsgefäß *a* eingewogen, dann wurde bei *b* zugeschmolzen, der Apparat in ein Kältebad von -40°C gebracht und evakuiert. Das zum Absperren bei *d* erforderliche Quecksilber wurde im Vakuum durch den Hahn bei *c* hindurchgelassen. Die jeweils gewünschte Temperatur wurde dadurch erreicht, daß das Isoteniskop

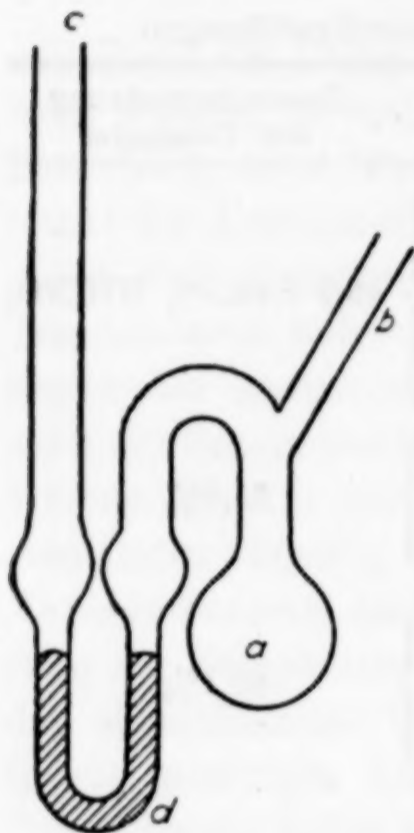


Fig. 1

in ein geheiztes Glyzerinbad gebracht wurde. Die Temperaturen, bei denen die Messungen ausgeführt wurden, wurden z. T. durch Einstellung von unten, z. T. durch Einstellung von oben erreicht.

Wie Fig. 2 zeigt, ist es möglich, eine glatte Kurve durch die gefundenen Dampfdruckpunkte zu legen. Es ergibt sich für die Temperatur von 125° ein Maximum des Dampfdrucks von 196 mm. Gesättigte Ammonnitratlösungen haben also niemals höhere Dampfdrucke als etwas über $\frac{1}{4}$ Atmosphäre. Außer den Dampfdrucken der gesättigten Lösungen wurden auch noch Dampfdrucke von verdünnten Lösungen mit einem Gehalt von 50, 76 und 90% Ammonnitrat bestimmt. Die gefundenen Werte enthält die vorher angegebene Tabelle. Sie

sind in Fig. 3 in Drucktemperaturkurven bis zum Druck von 1 Atmosphäre gleichzeitig mit der Dampfdruckkurve für Wasser dargestellt. Wie die Figur zeigt, ergeben sich für die nach bestimmten Mischungsverhältnis zusammengesetzten Lösungen Druckkurven, welche einen ähnlichen Verlauf wie die Dampfdruckkurve des Wassers haben. Mit Hilfe dieser Werte ist es nun möglich, durch Interpolation für alle Lösungen von Ammonnitrat, die keinen höheren Dampfdruck als 1 Atmosphäre haben, die Dampfdrucke bei den verschiedenen Temperaturen anzugeben. In der Fig. 4 sind unter Benutzung der gefundenen Werte für alle Gebiete die Dampfdrucke wiedergegeben. Die Konstruktion ist derartig ausgeführt, daß von 0,1 Atmosphäre fortschreitend bis 1 Atmosphäre in Intervallen von 0,1 die Dampfdruckkurven gezeichnet wurden. Unter 0,1 Atmosphären sind noch die Dampfdruckkurven von 0,05, 0,025, und 0,01 Atmosphären hinzugefügt. Bei den niederen Drucken endigen die Dampfdruckkurven

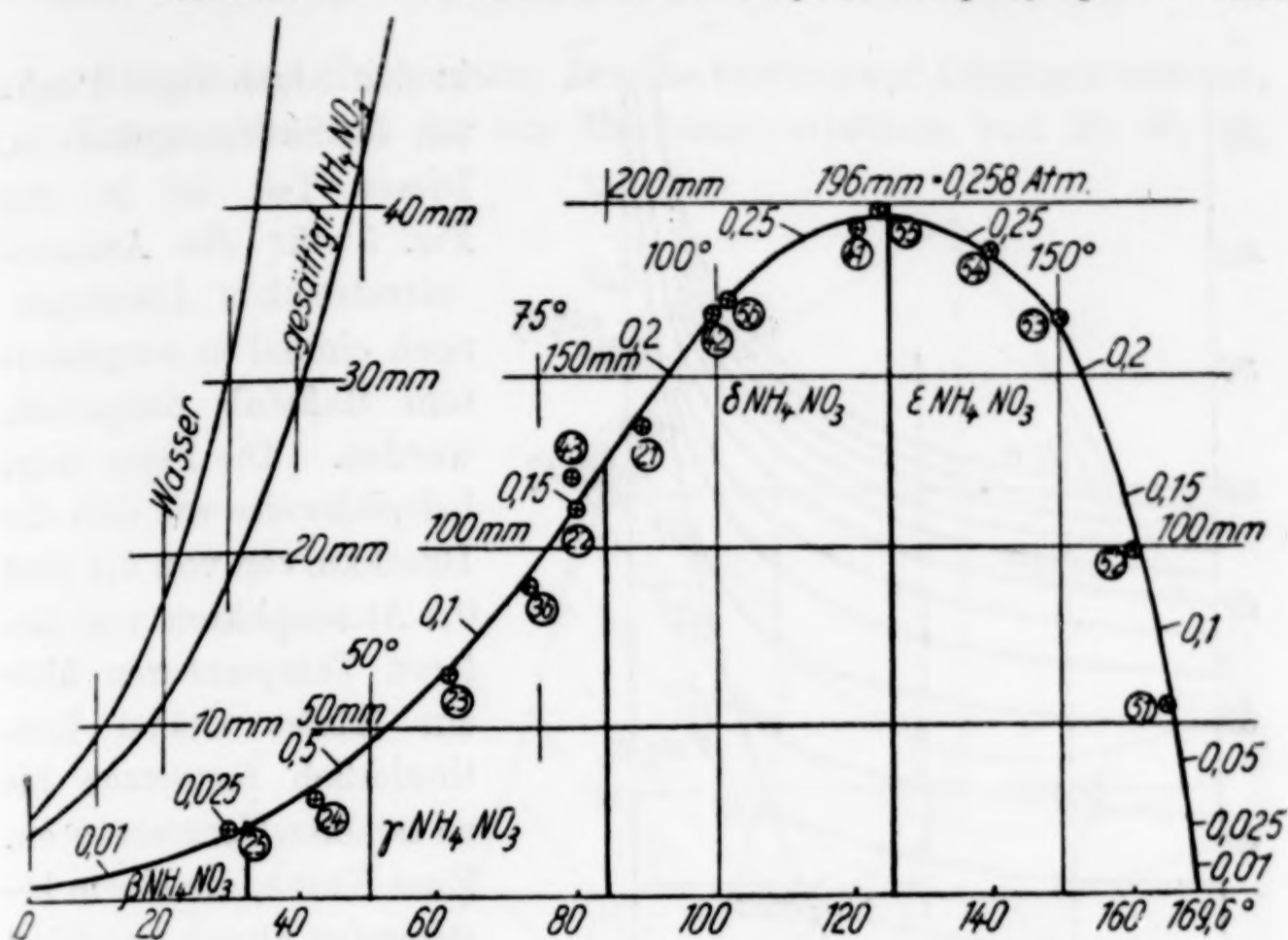


Fig. 2

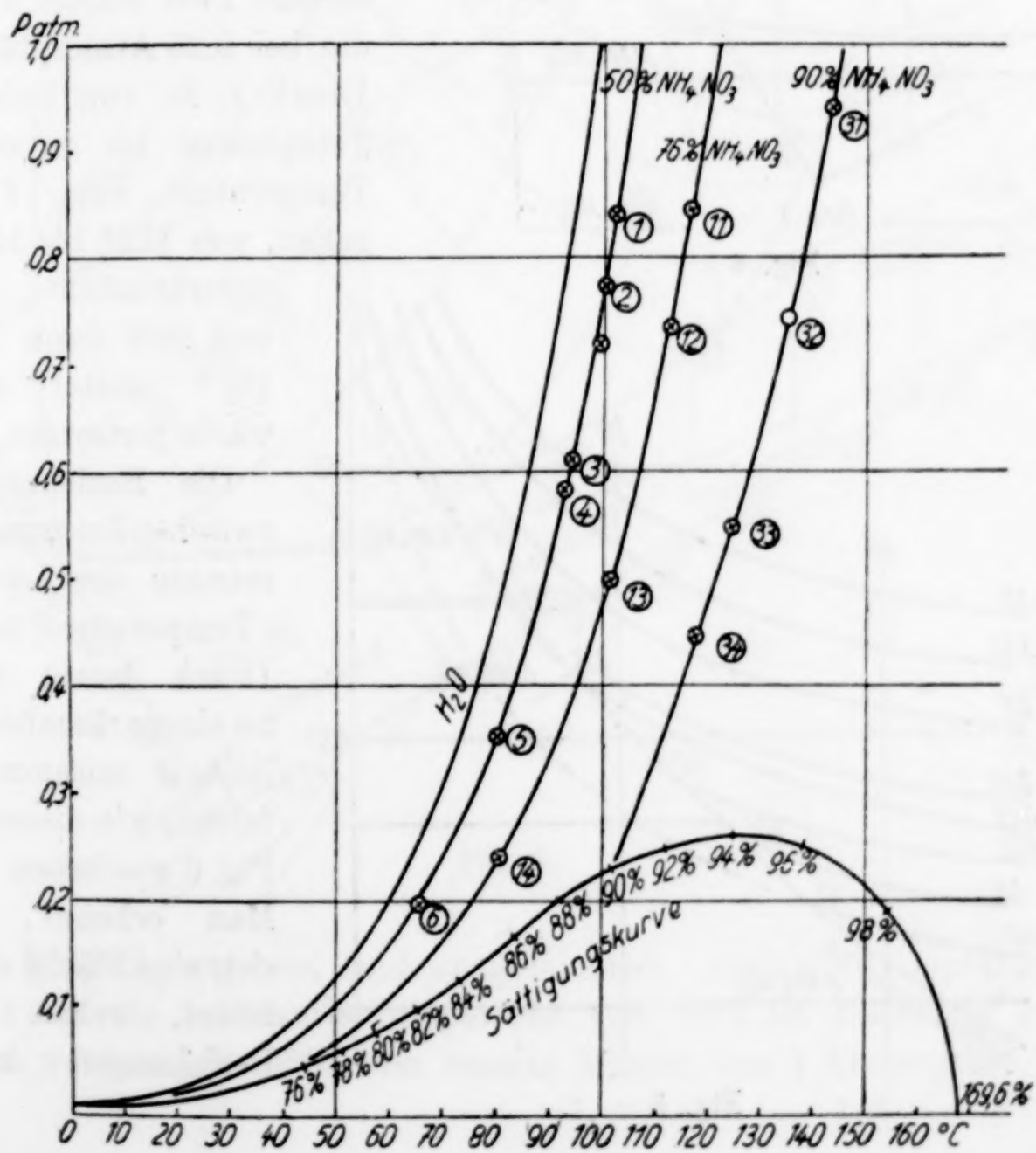


Fig. 3

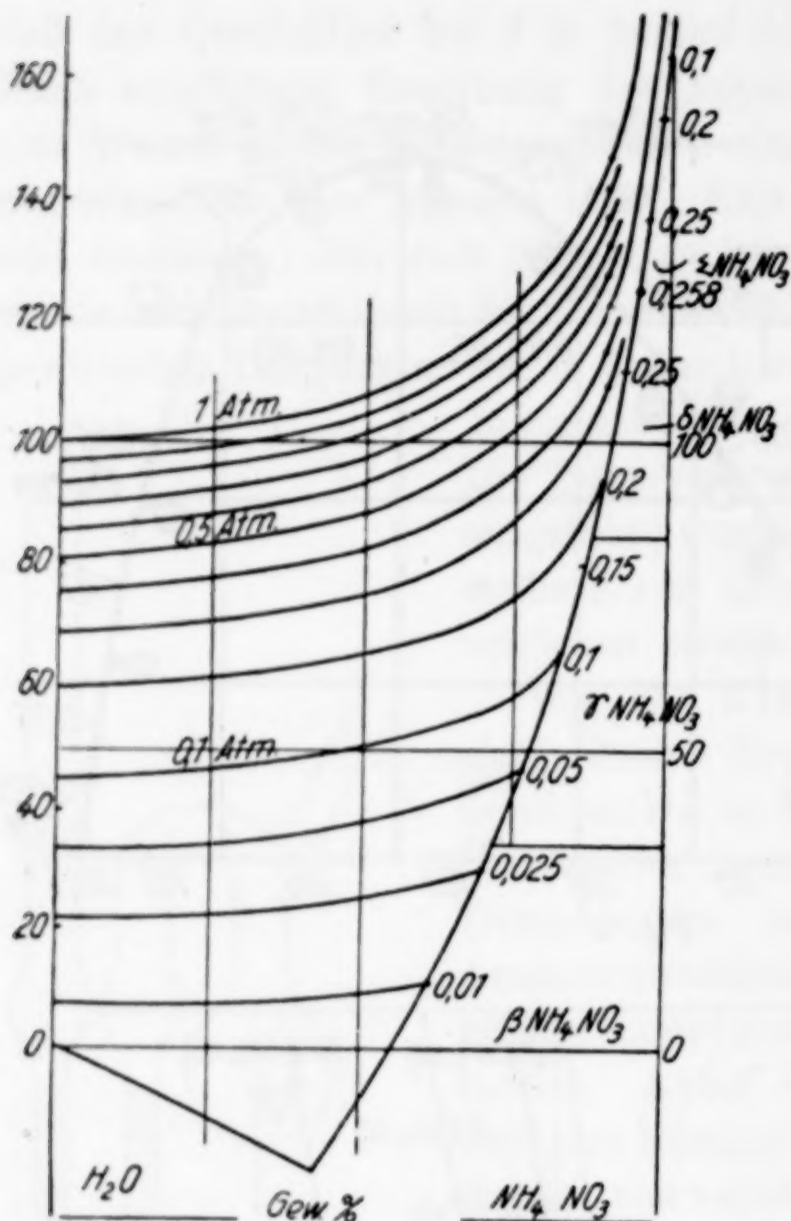


Fig. 4

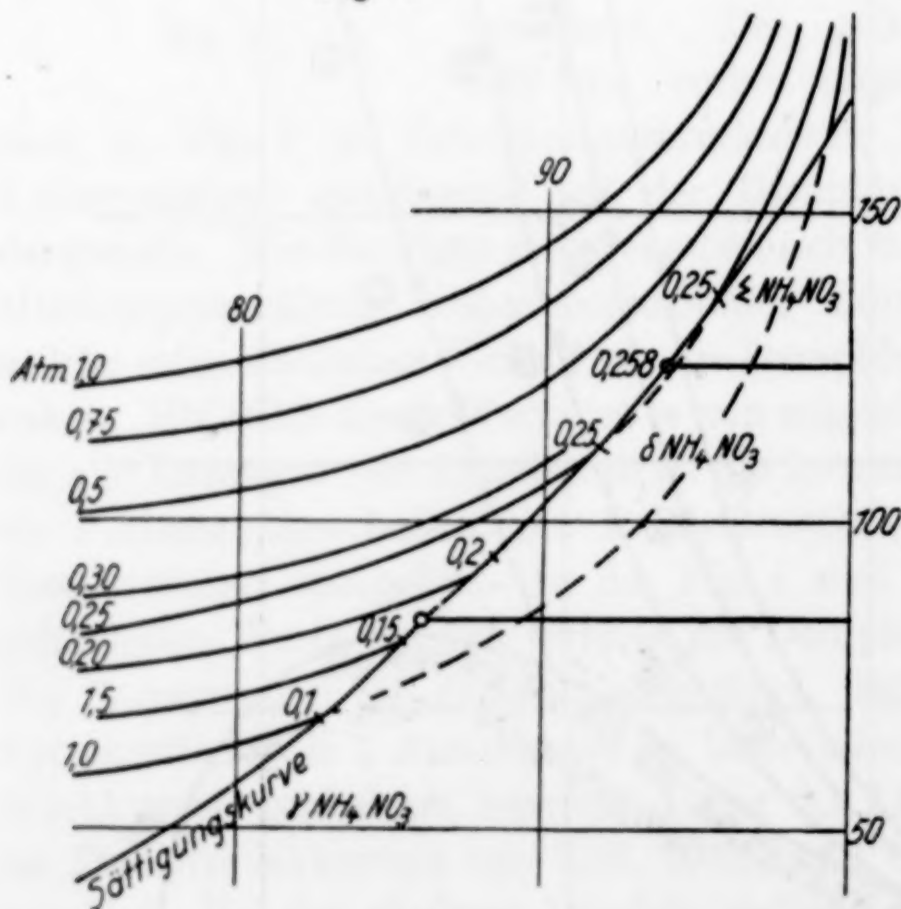


Fig. 5

in den zugehörigen Punkten der Sättigungskurven. Dieser Teil ist in der Fig. 5 für die Ammonnitratreichen Lösungen noch einmal in vergrößertem Maßstab dargestellt worden. Die Figur zeigt beispielsweise wie sich die Druckkurven von 0,1 und 0,2 Atmosphären von tieferen Temperaturen über ein labiles Gebiet kontinuierlich fortsetzen bis zu höheren Temperaturen. Eine Kurve, die einem bestimmten Druck zugehört, enthält zwei stabile Äste, die bei 0,25 Atmosphären Druck z. B. von tieferer Temperatur bis zu einer Temperatur von 112° gehen, von 112° bis 137°

unterbrochen sind und sich dann von 137° weiter aufwärts fortsetzen.

Die Beziehungen zwischen Zusammensetzung der Lauge, Temperatur und Druck lassen sich zu einem räumlichen Bilde zusammenfassen, wie dieses in Fig. 6 geschehen ist. Man erkennt, wie sich eine Fläche ausbildet, welche die Beziehungen zwi-

sehen Druck und Temperatur für die verdünnten Lösungen anzeigt. Die Kurven, die sich für ein Mischungsverhältnis von 25, 50, 76, 90% NH_4NO_3 ergeben, sind ausgezeichnet. Auch die Dampfdruckkurve für die konstante Temperatur von 100° ist besonders vermerkt worden. Sie fällt von reinem Wasser von 1 Atmosphäre bis

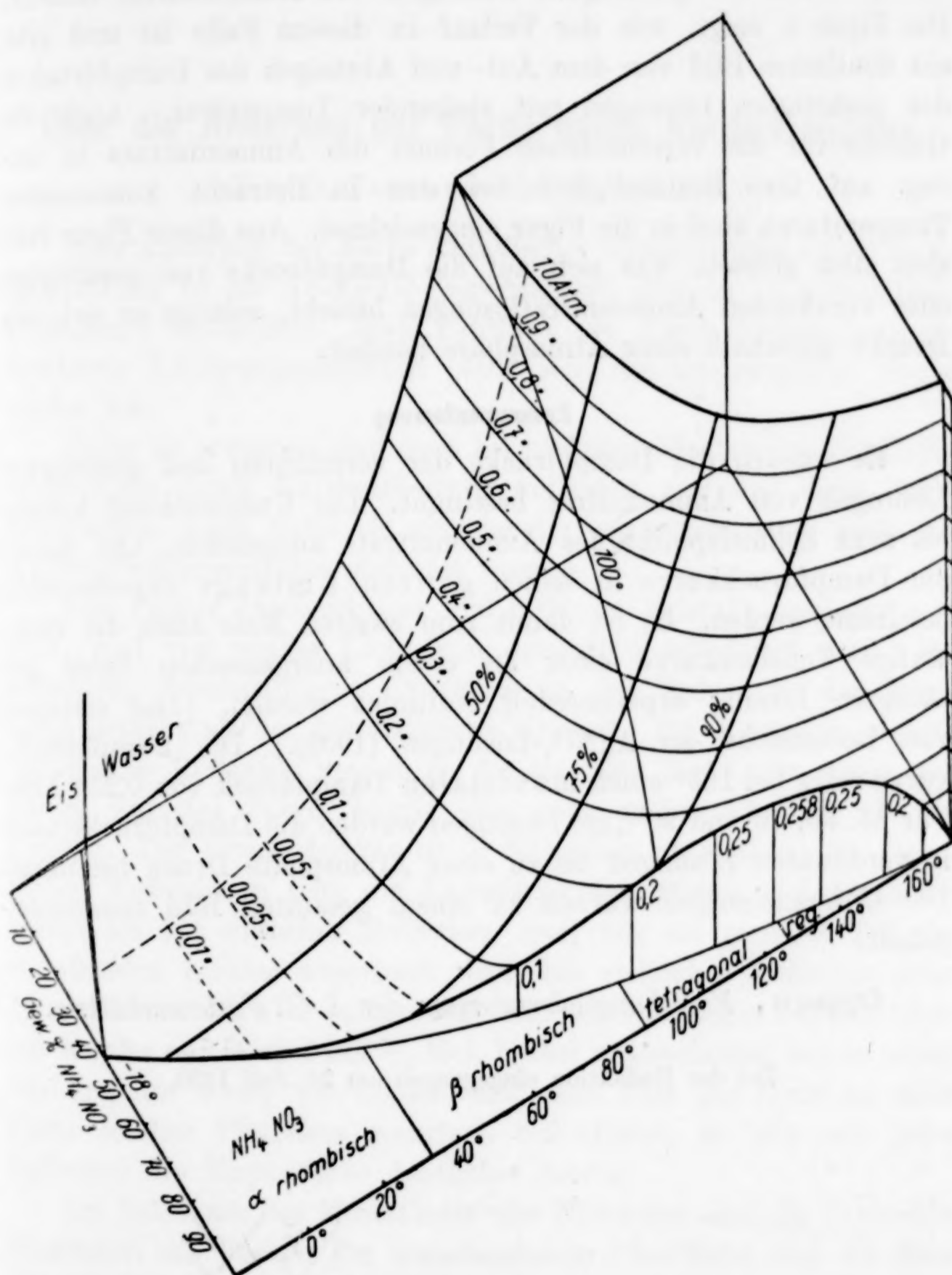


Fig. 6

90% NH_4NO_3 ergeben, sind ausgezeichnet. Auch die Dampfdruckkurve für die konstante Temperatur von 100° ist besonders vermerkt worden. Sie fällt von reinem Wasser von 1 Atmosphäre bis

wenig über 0,2 Atmosphäre bei Sättigung. Die Dampfdruckfläche der verdünnten Lösungen wird durch eine Fläche abgeschnitten, die sich auf die gesättigten Lösungen von Ammonnitrat bezieht. Die Figur 6 zeigt, wie der Verlauf in diesem Falle ist und gibt ein deutliches Bild von dem Auf- und Absteigen des Dampfdruckes der gesättigten Lösungen mit steigender Temperatur. Auch die Gebiete für die verschiedenen Formen des Ammonnitrats in bezug auf ihre Beständigkeit bei den in Betracht kommenden Temperaturen sind in die Figur eingezeichnet. Aus dieser Figur läßt sich alles ablesen, was sich auf die Dampfdrucke von gesättigten oder verdünnten Ammonnitratlösungen bezieht, solange es sich um Drucke unterhalb einer Atmosphäre handelt.

Zusammenfassung

Es wurden die Dampfdrucke der verdünnten und gesättigten Lösungen von Ammonnitrat bestimmt. Die Untersuchung konnte bis zum Schmelzpunkt des Ammonnitrats ausgedehnt, und damit die Dampfdruckkurve in seinen ganzen Umfange experimentell bestimmt werden. Es ist damit zum zweiten Male auch die rückläufige Tensionskurve einer an einem anorganischen Salze gesättigten Lösung experimentell bestimmt worden. [Das erstemal von Roozeboom an AgNO_3 -Lösungen (1902).] Die Dampfdruckkurve zeigt bei 125° einen maximalen Dampfdruck von 0,258 Atm. Für 25, 50, 70 und 90%ige Lösungen wurden die Dampfdrucke auch in verdünnten Lösungen bis zu einer Atmosphäre Druck bestimmt. Die Untersuchungen wurden zu einem gesamten Bild zusammengefaßt.

Oppau, Forschungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1930.

Über die Änderung der Farbe durch Kaltbearbeitung

VON G. TAMMANN UND E. JENCKEL.

Eine Änderung der Farbe metallischer Mischkristalle durch Kaltbearbeitung ist an Au-Ag-Cd-Legierungen¹⁾ und an γ -Cu-Zn-Mischkristallen²⁾ beobachtet. Beim Erhitzen der durch Walzen hart gewordenen Legierungsplättchen stellt sich die ursprüngliche Farbe wieder her.

Es ist zu erwarten, daß auch bei nichtmetallischen Stoffen Farbänderungen durch Kaltbearbeitung auftreten, nur sind diese Farbänderungen, auch wenn sie eingehender untersucht sind, nicht als Kaltbearbeitungseffekte gedeutet worden.

Das Pulver durchsichtiger und farbloser Kristalle erscheint rein weiß, weil viel weißes Licht von demselben reflektiert wird. Bei gefärbten, durchsichtigen Kristallen ist das Pulver in der Regel heller gefärbt als der ursprüngliche Kristall. Bei Kristallen, welche metallische Reflexion zeigen, in die also das Licht nur wenig eindringt, hat das Pulver häufig eine ganz andere Färbung als der Kristall. Der Grund hierfür ist in folgendem zu suchen: Bei mehrfachen Reflexionen tritt die Eigenfarbe des Stoffes viel deutlicher hervor als bei einfacher Reflexion, weil nur ein geringer Teil des einfallenden Lichtes absorbiert wird, bei vielfacher Reflexion diese Absorptionen sich aber summieren. Ein poliertes Legierungsplättchen aus Kupfer und Nickel mit $\frac{1}{4}$ Mol. Nickel unterscheidet sich in seiner Färbung nur wenig von Nickel, läßt man aber das Licht an einer Reihe solcher Plättchen mehrfach reflektieren, so tritt mit jeder Reflexion die Kupferfarbe deutlicher hervor.

Im Lehrbuch der Mineralogie von NAUMANN sind für zahlreiche Mineralien die Farben der ursprünglichen Oberfläche und die ihres „Striches“ angegeben, die häufig sehr verschieden sind. Eine Verschiedenheit der Farben der Oberfläche und des Striches darf aber noch nicht als eine Wirkung der Kaltbearbeitung aufgefaßt werden.

¹⁾ G. TAMMANN u. C. L. WILSON, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 156.

²⁾ F. SAUERWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **111** (1920), 251.

Hierzu ist vor allen Dingen der Nachweis notwendig, daß beim Erhitzen die Farbe des Pulvers bei gleichbleibender Korngröße sich wieder ändert. Wenn die Farbe der Strichprobe durch die Kaltbearbeitung bewirkt ist, so müßte sie beim Erhitzen sich nochmals ändern.

In dem durch Kaltbearbeitung hervorgerufenen harten Zustande der Metalle besetzen die Atome dasselbe Gitter wie im weichen Zustande. In einigen Fällen hat sich eine schwache Verbreiterung einiger Röntgeninterferenzen nachweisen lassen, welche darauf zurückgeführt werden, daß die Abstände verschiedener Netzebenen, auf denen die Gleitung stattfindet, sich in verschiedener Weise ein wenig ändern, weil bei der Gleitung Änderungen im Atom vor sich gehen. Gekügelte natürliche Silikate zeigen schärfere Interferenzlinien, wenn sie zuvor gegläht werden, als wenn sie ungegläht im kaltbearbeiteten Zustande nach DEBYE-SCHERRER untersucht wurden.¹⁾ Auch das Röntgenbild eines zerriebenen Zinksulfid-Phosphors scheint breitere Interferenzlinien aufzuweisen, als das des nicht zerriebenen Phosphors.²⁾ Der analoge Nachweis für die Stoffe, deren Farbänderung auf eine Kaltbearbeitung zurückzuführen ist, steht noch aus. Auch die Cu-Ag-Au-Legierungen, welche ihre Farbe durch Kaltbearbeitung ändern, sind noch nicht röntgenographisch untersucht worden.

Eine eingehende Untersuchung über die Änderung der Farbe des gelben rhombischen Bleioxyds beim Pulvern und Reiben ins Gelbbraune verdanken wir R. RUER.³⁾ Er stellte fest, daß zwischen 520 und 620° das gelbbraune Bleioxyd in das gelbe übergeht. Da bei 470° das gelbe Bleioxyd zusammenbackt⁴⁾, und in der Nähe der Temperatur des Zusammenbackens die durch die Kaltbearbeitung bewirkten Eigenschaftsänderungen wieder zurückgehen, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Änderung der Farbe beim Reiben als Kaltbearbeitungseffekt aufzufassen ist.

Ferner fand R. RUER, daß die Dichte 9,52 des gelben Oxyds durch langes Reiben unter Braungelbfärbung auf 9,37 sinkt, wobei aber 0,45% Kohlensäure und Wasser vom Pulver aufgenommen wurden. Eine Abnahme der Dichte bei der Kaltbearbeitung von Metallen ist festgestellt für die kubischen raumzentrischen Metalle, in denen sich durch einfache Schiebungen Hohlkanäle bilden, ähnlich

¹⁾ Nach einer Privatmitteilung des Herrn Dr. F. MACHATSKY.

²⁾ A. SCHLEEDE u. H. GANTSKOW, Z. phys. Chem. 106 (1923), 37, Fig. 7 u. 8.

³⁾ R. RUER, Z. anorg. u. allg. Chem. 50 (1906), 265.

⁴⁾ G. TAMMANN u. G. KORDES, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 67.

den ROSE'schen Hohlkanälen im Kalkspat.¹⁾ Leider ist das Gitter des gelben Bleioxyds noch nicht bestimmt, so daß man das Auftreten von Hohlkanälen infolge „einfacher Schiebungen“ nur vermuten kann.

Schließlich gab R. RUER an, daß im gelben Oxyd nach einstündigem Erhitzen auf 470° nur Spuren von Mennige sich gebildet hatten, während das aus ihm durch Reiben hergestellte gelbbraune Oxyd nach demselben Erhitzen reichliche Mengen von Mennige enthielt. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit im harten Zustande ist bei metallischen Mischkristallen besonders deutlich zu erkennen an der Verschiebung der Einwirkungsgrenzen nach höheren Gehalten der edleren Komponente und auch an einer geringen Erhöhung des galvanischen Potentials.²⁾

Die Löslichkeit des gelben und des gelbbraunen Oxyds in Wasser sind nach R. RUER voneinander nicht unterschieden, offenbar enthielt das gelbbraune noch erhebliche Mengen von gelben. Dagegen ist die Löslichkeit des roten Oxyds, welches durch Kochen des gelben in Natronlauge erhalten wird, fast halb so groß als die des gelben. Dieses rote Bleioxyd, welches bei 20° gegenüber dem gelbbraunen und dem gelben die stabile Form ist, ist durch ein tetragonales Gitter auch kristallographisch von der gelben rhombischen Form unterschieden.³⁾ Während das gelbbraune bei 640° in einigen Minuten gelb wird, mußte das rote eine halbe Stunde auf 720° erhitzt werden, um nach der Abkühlung gelb zu sein.

Das Verhalten des gelben Bleioxyds entspricht also ganz dem metallischer Körper bei ihrer Kaltbearbeitung.

Auch das ZnO ändert nach I. TAFEL⁴⁾ beim Reiben im Mörser seine Farbe, das weiße ZnO wird zuerst gelblich, aber bei starkem Reiben hellbraun und nach dem Glühen kehrt seine ursprüngliche weiße Farbe wieder zurück. Weißes ZnO fluoresziert außerordentlich lebhaft unter der Wirkung von Kanalstrahlen, verliert aber mit der Zeit diese Fähigkeit, wobei es sich bräunlich färbt. Auch das durch Reiben bräunlich gewordene ZnO wird durch Kanalstrahlen oder Kathodenstrahlen nicht mehr zur Fluoreszenz angeregt.

¹⁾ G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallographie (1923), 137.

²⁾ G. TAMMANN, Z. Elektrochem. 35 (1929), 21.

³⁾ P. P. EWALD u. C. HERMANN, Strukturbericht 1913 bis 1926, Ergänzungsband zur Z. Kristallogr. 1930, 121.

⁴⁾ J. TAFEL, Ann. d. Phys. 11 (1903), 613.

Nach P. LENARD und V. KLATTE¹⁾ verliert ein phosphoreszenzfähiges Erdalkalisulfid durch Mörsern seine Phosphoreszenzfähigkeit, wobei bestimmte Färbungen auftreten. Durch Erhitzen auf 300 bis 400° erhält das Pulver seine Phosphoreszenzfähigkeit wieder. „Jeder Stoßpunkt des Pistills markiert sich auf der Masse in auffallender Farbe; belichtet man dann die Probe und betrachtet ihr Leuchten im Dunkeln, so findet man, daß die Stoßpunkte nicht leuchtend geworden sind.“ Auch die Alkalisulfidphosphore²⁾ sowie MgS-³⁾ und ZnS-Phosphor⁴⁾ ändern ihre Färbungen beim Pulvern.

Die Änderung von Eigenschaften bei der Kaltbearbeitung, die auf eine Änderung in den Atomen zurückzuführen ist, ist nicht nur auf Metalle beschränkt, sondern findet sich auch bei nichtmetallischen Stoffen.

¹⁾ P. LENARD u. V. KLATTE, Ann. d. Phys. 12 (1903), 439.

²⁾ E. TIEDE u. H. REINICKE, Chem. Ber. 56 (1923), 666.

³⁾ E. TIEDE u. F. RICHTER, Chem. Ber. 55 (1922), 74.

⁴⁾ R. TOMASCHEK, Ann. d. Phys. 65 (1921), 195.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1930.

Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlearten mit Fluor. I.

Das Kohlenstoff-4-fluorid (Tetrafluormethan)

Von OTTO RUFF und RUDOLF KEIM

Das Kohlenstoff-4-fluorid entsteht beim Verbrennen der verschiedenen Kohlenstoffformen im Fluorstrom sowie bei der elektrolitischen Zersetzung von Fluorid-Schmelzflüssen, wenn Kohle in irgendeiner Form als Anode gebraucht wird. Trotz dieser verhältnismäßig einfachen Gewinnung sind die Eigenschaften des Fluorids nur unzulänglich bekannt. Der Grund dafür ist, daß es besonders schwer verdichtbar ist und stets von anderen, leichter zu verflüssigenden Kohlenstofffluoriden begleitet auftritt. So wird in den älteren Arbeiten^{1,2)} ein um -15° siedendes Gasgemisch als CF_4 angesprochen. Erst LEBEAU und DAMIENS, die das Fluorid bei der Elektrolyse von geschmolzenem BeF_2 und KHF_2 an der Kohleanode beobachtet und auch durch Fluorieren von Kohle dargestellt haben³⁾, beschreiben es als eine bei etwa -150° siedende, farblose Flüssigkeit und teilen seine wichtigsten Eigenschaften mit.

Auch wir haben bei der Fraktionierung unserer tiefst siedenden Fluoride und bei der Destillation von verflüssigtem Fluor wiederholt das Auftreten von Kohlenstofffluoriden beobachtet, deren Widerstandsfähigkeit gegen die üblichen Reagenzien die Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen erheblich störte; die Fluoride konnten nur durch die Einwirkung des naszierenden Fluors auf die Graphitanode der Fluorapparate⁴⁾ entstanden sein. Ihre nähere Kennzeichnung erwies sich für den Fortgang unserer Arbeiten dringend nötig. Deshalb haben wir die Untersuchung der Reaktionsprodukte des Fluors mit den verschiedenen Kohlenstoffarten in Angriff genommen. Aus dem Ergebnis dieser Untersuchung berichten wir im folgenden über das Kohlenstoff-4-fluorid.

¹⁾ MOISSAN, Compt. rend. 110 (1890), 276.

²⁾ HUMISTON, Journ. phys. Chem. 23 (1919), 572.

³⁾ LEBEAU u. DAMIENS, Compt. rend. 182 (1926), 1340.

⁴⁾ Nach ARGO-MATHERS, HUMISTON, ANDERSON, Journ. phys. Chem. 23 (1919), 348.

Darstellung des CF_4

Ein Platinrohr, später ein Rohr aus schwerschmelzbarem Glas, wurde mit sorgsam entgaster Holzkohle beschickt. Beim Zuleiten von Fluor setzte die Reaktion unter starker Erwärmung von selbst ein und schritt in dem Maß, als Fluor nachströmte, langsam durch das ganze Rohr fort. Die Reaktionsprodukte traten in zwei Vorlagen, von denen die erste bei etwa -100° , die zweite bei der Temperatur der flüssigen Luft gehalten wurde. Zur Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit trug das freie Ende der zweiten Vorlage ein mit KF beschicktes Rohr. An dieses wurde zeitweise ein Blasenähler angeschlossen, wobei sich zeigte, daß kein unkondensiertes Gas die Vorlagen verließ. Nach Schluß der Reaktion befanden sich alle Reaktionsprodukte in den Vorlagen, während im Rohr nur geringe Mengen Asche zurückblieben. Die Kondensate wurden fraktioniert destilliert; dazu benutzten wir die von RUFF und MENZEL¹⁾ beschriebene Quarzkolonne, welche sich entsprechend verkleinert auch zur Aufarbeitung kleinerer Flüssigkeitsmengen eignet.

Die einzelnen bei der Destillation unter Atmosphärendruck erhaltenen Fraktionen waren folgende:

Fraktion 1: Flüssiger Vorlauf von -185 bis -180° : Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff. Gasdichte zwischen 28,4 und 31,6 g/Mol-Vol.

Fraktion 2: Hauptfraktion: Ein flüssiges Kondensat bei etwa -130° : in der Hauptsache CF_4 . Gasdichte etwa 88 g/Mol-Vol.

Fraktion 3: Etwas Sublimat von -85 bis -80° : SiF_4 , wie das Verhalten des Gases gegen Wasser und Natronlauge bewies. (Es stammte von den Wandungen des Glasrohres und von dem SiO_2 -Gehalt der Kohle).

Fraktion 4: Ein Sublimat bei etwa -78° : CO_2 , nachgewiesen durch seine Löslichkeit in NaOH. Seine Bildung ist veranlaßt durch den Sauerstoffgehalt des zugeleiteten Fluors.

Fraktion 5: Ein flüssiges Kondensat von -50 bis -20° : Gemisch von Kohlenstofffluoriden, beständig gegen Natronlauge. Gasdichten mit steigender Destillationstemperatur 126, 136,5 und 159 g/Mol-Vol.

Fraktion 6: Rückstand oberhalb 0° : ein wenig einer schweren, farblosen, angenehm riechenden Flüssigkeit. Sie war zunächst noch mit etwas H_2F_2 oder H_2SiF_6 verunreinigt, ließ sich aber davon durch Natronlauge befreien und durch Destillation reinigen. Gasdichten 280—290 g/Mol-Vol. (Infolge der geringen Substanzmengen können die Dichten mit einem Fehler von mehreren Prozent behaftet sein).

Da wir in den Fraktionen 5 und 6 ein Gemisch verschiedener Fluorderivate des Äthans und Propans (Molgewicht für C_2F_6 : 138,3, für C_3F_8 : 218,4) bzw. Dodekafluorcyklohexan (Molgewicht für

¹⁾ RUFF u. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 259.

C_6F_{12} : 300,6) vermuteten, so war anzunehmen, daß sich diese Stoffe je nach der Art des zur Fluorierung verwandten Kohlenstoffs in verschiedenen Mengen bilden würden. In der Tat erhielten wir bei Verwendung des sehr reinen Norits weniger, bei Verwendung von Graphit wesentlich mehr dieser Fraktionen, und zwar bei Graphit besonders mehr von der Fraktion 6. (Bei der Aufarbeitung der in diesen Versuchen erhaltenen Reaktionsprodukte entfernten wir das SiF_4 und CO_2 , indem wir die Gase durch Natronlauge leiteten.)

Mit der Untersuchung der in den Fraktionen 5 und 6 enthaltenen Stoffe sowie mit der genaueren Feststellung der bei den einzelnen Kohlearten erhältlichen Mengen sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Die Eigenschaften des CF_4

Die Fraktion 2 wurde durch erneutes, mehrfaches Fraktionieren aus den beschriebenen Apparaten gereinigt. Die Apparate wurden luftfrei ausgepumpt und das Vorratsgefäß soweit erwärmt, daß das CF_4 unter 100—200 mm Druck destillierte. Das Destillationsgefäß wurde zu dem Zweck bei -140 bis -135° gehalten, die Vorlagen bei -155 bis -160° .

Stets fanden zwei mit einem Glashahn versehene Vorlagen Verwendung: eine für Vorlauf und Nachlauf, die andere für die Hauptfraktion. Verarbeitet wurde nur die Hauptfraktion.

Das reine CF_4 ist in allen Zustandsformen farblos und geruchlos.

Analyse und Molekulargewicht: Zur Analyse wurde eine abgemessene und gewogene Gasmenge in ein evakuiertes Quarzrohr strömen gelassen, in dem sich ein mit völlig entgastem Natrium gefülltes Eisenschiffchen befand. Beim Erhitzen des Natriums verbrannte das Gas unter Abscheidung von Kohle bis auf einen Restdruck von etwa 15 mm. Das übriggebliebene Natrium wurde im Rohr mit Alkohol zersetzt, das NaF durch Zugabe von Wasser gelöst und die Lösung von Kohlenstoff und etwas fluoridhaltigem Eisenoxyd (s. nachstehend) auf einem Glasfilterröhrchen abfiltriert. In der Lösung wurde das Fluor durch Fällern als CaF_2 oder $PbClF$, in dem Rückstand der Kohlenstoff durch Verbrennen mit Sauerstoff und Wiegen als CO_2 bestimmt. Ein wenig Fluor befand sich bei Analyse 1 an Eisen gebunden im Rückstand und wurde aus diesem durch Auskochen mit Soda gewonnen.

Das Gas wurde bei den Analysen Nr. 1 und 2 in einem der Kolben abgewogen, die wir für die Dichtebestimmung von Gasen verwenden. Der Kolben wurde an das Quarzrohr angedichtet. Die

Menge des unverbrannten Gases wurde sowohl durch Rechnung aus dem Enddruck und Apparatvolum, als auch dadurch bestimmt, daß das übriggebliebene Gas in den Kolben zurückkondensiert und gewogen wurde. Die gute Übereinstimmung von Rechnung und Wägung bewies, daß es sich bei den Gasresten nur um unverbrannt gebliebenes CF_4 handelte. Bei Analyse Nr. 3 wurde das Gas über Quecksilber abgemessen und die Menge des unverbrannten Restgases nur durch Rechnung ermittelt.

Die gefundenen Zahlen sind in Tabelle 1 zusammengestellt, aus der auch die Bestimmungsform des Fluors zu ersehen ist.

Tabelle 1

Nr.	Umgesetztes Gas g	Gefunden für F			Gefunden für C		
		g Niederschlag	g F	% d. CF_4	g CO_2	g C	% d. CF_4
1	0,5858	1,0375 CaF_2	0,5047	86,15	0,2816	0,0768	13,11
2	0,5816	1,0296 CaF_2	0,5018	86,28	0,2655	0,0724	12,45
3	0,3334	3,955 PbClF	0,2873	86,16	0,1530	0,0417	12,52
	Mittel			86,20			12,69

Theorie für F = 86,39%; für C = 13,61%.

Wie man sieht, wird bei dem beschriebenen Analysenverfahren stets zu wenig Kohlenstoff gefunden. Es ist anzunehmen, daß sich ein Teil des Kohlenstoffs durch Karbidbildung der Bestimmung in elementarer Form entzieht. Wir versuchten, den Kohlenstoff auch durch Überleiten eines Gemisches von CF_4 und feuchtem Sauerstoff über Magnesiumoxyd bei Rotglut zu bestimmen. Da das Gas aber bei diesen Bedingungen nicht zersetzt wurde, begnügten wir uns mit den erst erhaltenen Zahlen, zumal die Reinheit des Gases auf Grund der Bestimmung des Fluorgehaltes und der Bestimmung der Gasdichte zweifelsfrei erwiesen ist.

Molekulargewicht: Das Ergebnis der Messungen bringt die folgende Tabelle 2.

Tabelle 2

	I	II	III	IV
Volumen des Gases . .	171,5	171,5	171,5	180,8 cm^3
Temperatur des Gases	294	291	294	298° abs.
Druck des Gases . .	731,5	734	743	750 mm
Gewicht des Gases . .	0,6048	0,6101	0,6131	0,6432 g
Dichte des Gases . .	88,4	87,9	88,2	88,15 g/Mol-Vol.

Theorie: 88,2 g/Mol-Vol.

Schmelztemperatur: 2—3 g des Gases wurden in ein Glasrohr destilliert, in das ein Thermoelement so eingeführt war, daß seine Lötstelle in die Substanz eintauchte. Das Röhrchen war in der Bohrung eines Kupferblocks untergebracht, während in eine andere Bohrung ein zweites Thermoelement zur Kontrolle eingeführt war. Da im Vakuum gearbeitet wurde, befand sich die Substanz unter ihrem eigenen Dampfdruck. Durch Ändern der Temperatur des Kupferblocks und unter dauerndem Klopfen an das Röhrchen wurden für die Substanz Zeit/Temperatur-Kurven erhalten, die in guter Übereinstimmung einen ausgeprägten Haltepunkt bei $86,8^{\circ}$ abs. bzw. $-186,3^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1^{\circ}$) aufwiesen. Die deutlich kristalline Substanz wird vor dem Schmelzen glasig durchscheinend.

Dampfdrucke: Zur Messung der Dampfdrucke führten wir drei voneinander unabhängige Versuchsreihen durch.

Versuchsreihe 1: Das zu messende CF_4 befand sich als 3,5 cm hohe Flüssigkeitsschicht in einem senkrechten Glasrohr, das mit Pumpe und Manometer verbunden war. Das unter den Bedingungen der Messung geeichte Thermoelement tauchte wie bei der Bestimmung der Schmelztemperatur in die Flüssigkeit ein. Das Ganze war zusammen mit einem zur Kontrolle dienenden zweiten Thermoelement in der Bohrung eines Kupferblocks angebracht. Der Kupferblock tauchte in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft. Durch Heben und Senken dieses Gefäßes wurde die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Dampfdrucke wurden in luftfreier Apparatur mit einem Quecksilbermanometer gemessen.

Versuchsreihe 2: Wie 1; nur stand die Flüssigkeit etwa 2,5 cm hoch. Damit bei größeren Drucken die Substanzmenge in dem Rohr nicht zu klein wurde, wurde bei etwa 350 mm Druck das Gas im Glasrohr wieder verdichtet und die Apparatur mit neuem Gas aus einem Vorratsgefäß nachgefüllt.

Versuchsreihe 3: Für Temperaturen zwischen -180 und -140° wie 2; oberhalb -140° wurde der Kupferblock durch ein Petrolätherbad ersetzt. Auch hier wurde zur Kontrolle die Badtemperatur gemessen.

Die Ergebnisse der drei Meßreihen stimmten untereinander so weit überein, daß eine Verschiedenheit des Ganges der Reihen mit Sicherheit nicht erkennbar war. Auch die Abweichung der beiden Thermoelemente voneinander war nicht größer als etwa 1° . In der Zusammenstellung der Tabelle 3 sind die Werte daher nicht nach ihrer Zugehörigkeit zu den einzelnen Meßreihen unterschieden.

Trägt man die erhaltenen Zahlen in ein Koordinatensystem mit $1/T$ und $\log p$ ein, so kann man ohne Zwang eine Gerade durch die so erhaltenen Punkte hindurchlegen. Die Gerade ist durch die Gleichung

$$\log p = 7,3067 - 632,31 \frac{1}{T}$$

bestimmt. Die Abweichung von dieser Geraden beträgt mit wenigen Ausnahmen weniger als $\pm 1^\circ \text{C}$ für ein und denselben Dampfdruck.

Da über 70 Einzelmessungen vorliegen, gibt Tabelle 3 aus Ersparnisgründen nur eine willkürliche Auswahl aus den gemessenen Werten. Den „berechneten“ Drucken liegt obige Gleichung zugrunde.

Tabelle 3

Meß- temperatur ° abs.	Gemessen Dampfdruck mm	Berechnet	Meß- temperatur ° abs.	Gemessen Dampfdruck mm	Berechnet
92	2,5	2,7	128,5	262	243
94	4,5	3,8	130	301	277
98	7,5	7,2	133	384	357
99	9	8,3	136	443	454
100	9,5	9,6	138,5	570	551
101	12,5	11,1	139	569	572
109	31,5	32,0	139,5	631	594
110	39,5	36,2	140	641	617
112	46	45,8	141	670	664
115	61,5	64,3	142,5	733	740
116,5	76,5	75,7	143	742	767
118	94,5	88,7	143,5	754	795

Die Siedetemperatur des CF_4 berechnet sich für 760 mm zu 143°abs. oder -130°C ($\pm 1^\circ$).

Unter Zugrundelegung der Formel $\log p = \frac{-\Delta}{4,573 \cdot T_s} + C$ wird die Verdampfungswärme Δ zu rund 2,9 kcal/Mol gefunden.

Die TROUTON'sche Konstante ergibt sich aus Δ/T_s zu 20,2.

Dichte der flüssigen Phase: Eine gewogene Gasmenge wurde in ein kalibriertes Quarzpyknometer destilliert, das mit Quecksilber bei Zimmertemperatur ausgewogen war. Die Volumänderung des Pyknometers bei der Meßtemperatur wurde vernachlässigt. Da der über dem Pyknometer befindliche abgeschlossene Teil der Apparatur von CF_4 -Dampf erfüllt war, wurde dessen Druck gemessen und seine Menge rechnerisch berücksichtigt (Spalte 1–2 der Tabelle 4). Die Höhe der Flüssigkeitssäule wurde durch den

Sichtstreifen des zur Kühlung dienenden Dewargefäßes hindurch abgelesen, die Temperatur durch ein außen am Pyknometer befestigtes Thermoelement gemessen. Die Temperatur des flüssigen CF_4 lag bei der für Versuch 1 gewählten Anordnung im unteren und oberen Teil um einige Grade auseinander, in der Tabelle ist nur die mittlere Temperatur angegeben.

Tabelle 4

Eindestill. CF_4	Flüssiges CF_4	Mittlere Meßtemp.	Gewicht eines entspr. Vol.	Dichte d. CF_4
g	g	$^{\circ}\text{C}$	Hg g	g/cm^3
0,5914	0,5898	– 178	4,083	1,96
0,6018	0,6010	– 180	4,164	1,96

Chemisches Verhalten: Über dieses haben auch schon LEBEAU und DAMIENS Angaben gemacht. Die folgenden Mitteilungen bilden nur eine Ergänzung der Angaben jener Forscher.¹⁾ Wir füllten eine Reihe von Elementen und Verbindungen in Probierröhrchen und evakuierten diese. Dann ließen wir aus einem Vorratsgefäß das CF_4 mit dem Druck von etwa 740 mm zutreten und beobachteten, während wir die Röhrchen meist bis zum Weichwerden erhitzen. Die Versuche dienten der vorläufigen Orientierung; deshalb achteten wir lediglich auf das Eintreten äußerer Veränderungen.

Während Na, Mg und Ba beim Erhitzen unter Feuererscheinung reagierten, bedeckten sich Zn, Al und Sn unter den gleichen Bedingungen nur mit einem schwachen, hellen Belag. Cu, Ag, Hg, B, C, Si, Pb, P, As, Sb, Cr, Mo, W, S, Se, Fe, Ru, Pt; MgO , CaO , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_5 , CrO_3 , MoO_3 , WO_3 , KOH , KJ , AgNO_3 ließen keine Veränderungen erkennen.

Ein Gemisch von 1 Mol CF_4 mit 2 Mol H_2 reagierte auch bei länger dauerndem Durchschlagen eines 3 mm langen elektrischen Funkens nicht. Ebensowenig veränderte sich reines Fluorid bei längerem Durchfunken.

Weitere Proben des Gases wurden mit Wasser, konzentrierter Schwefelsäure, Kalilauge (1 g:1 g), Kupferoxyd-Ammoniaklösung, NESSLER's Reagenz, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol geschüttelt. Es konnte keine merkbare Absorption oder Löslichkeit in diesen Reagenzien festgestellt werden. Dagegen wurde etwas CF_4 von entgastem Paraffinöl langsam auf-

¹⁾ LEBEAU u. DAMIENS, Compt. rend. 182 (1926), 1340.

genommen. Von Kaliumäthylat wurde das Gas auch bei stundenlangem Erwärmen auf 100° nicht angegriffen.

Das CF_4 ist also außerordentlich temperaturbeständig und reaktionsträge. Diese Eigenschaften und dazu die nun verhältnismäßig einfach gewordene Darstellung in reiner Form lassen erwarten, daß sich das Fluorid für manche Zwecke der Wissenschaft und Technik verwenden lassen wird.

Zusammenfassung

1. Es werden die bei der Fluorierung der verschiedenen Kohlenstoffarten entstehenden Stoffe durch fraktionierte Destillation getrennt.

2. Die Schmelztemperatur des CF_4 ist -186° , die Siedetemperatur -130° , die Dichte des flüssigen CF_4 1,96. Die Dampfdrucke sind zwischen -180 und -130° gemessen worden.

3. Das chemische Verhalten des CF_4 wird näher gekennzeichnet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die uns bei dieser Arbeit zuteil gewordene Unterstützung.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, Juli 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1930.
